

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW) - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Laboratório de Materiais e Dispositivos (LMD) - Departamento de Física Aplicada (DFA)

Aluno: Luís Augusto Gomes Báring

Supercondutividade em semimetais e isolantes topológicos

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW)
da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), para obtenção do título
de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Iakov Veniaminovitch Kopelevitch

Este exemplar corresponde à versão final da
Tese de Doutorado defendida pelo aluno
Luís Augusto Gomes Báring e orientada pelo
Prof. Dr. Iakov Veniaminovitch Kopelevitch.



Assinatura do Orientador

Campinas, 2012

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
VALKÍRIA SUCCI VICENTE – CRB8/5398 - BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP**

B239s Báring, Luís Augusto Gomes, 1983-
Supercondutividade em semimetais e isolantes
topológicos / Luís Augusto Gomes Báring. -- Campinas, SP :
[s.n.], 2012.

Orientador: Iakov Veniaminovitch Kopelevitch.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Bismuto. 2. Antimônio. 3. Supercondutividade
granular. 4. Quantização de Landau. 5. Supercondutividade
reentrante. 6. Isolantes topológicos. I. Kopelevitch, Iakov
Veniaminovitch, 1959- II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Superconductivity in semimetals and topological insulators

Palavras-chave em inglês:

Bismuth

Antimony

Granular superconductivity

Landau quantization

Reentrant superconductivity

Topological insulators

Área de Concentração: Física

Titulação: Doutor em Ciências

Banca Examinadora:

Iakov Veniaminovitch Kopelevitch [Orientador]

Paulo Pureur Neto

Enzo Granato

Eduardo Granado Monteiro da Silva

Ricardo Rodrigues Urbano

Data da Defesa: 18-12-2012

Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **LUÍS AUGUSTO GOMES BARING** – RA **057573** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 18/12/2012.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Iakov Veniaminovitch Kopelevitch - Orientador do Candidato
DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Paulo Pureur Neto – IF/UFRGS

Prof. Dr. Enzo Granato
LAS/INPE

Prof. Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva
DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Ricardo Rodrigues Urbano – DEQ/IFGW/UNICAMP

Epígrafe

“A gravidade explica os movimentos dos planetas, mas não pode explicar quem colocou os planetas em movimento. Deus governa todas as coisas e sabe tudo que é ou que pode ser feito.”

Isaac Newton, cientista inglês (1643 - 1727)

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, ao Deus que me deu a vida e permitiu que eu realizasse este trabalho.

Agradeço aos “melhores pais do mundo”, Maria de Fátima e Luís Gonzaga, pelo amor e apoio incondicionais desde o início da minha vida.

Ao meu orientador, o Prof. Dr. Iakov Veniaminovitch Kopelevitch, pela atenção, paciência e grande conhecimento.

Agradeço, também, à Prof^ª Dr^ª Lygia Christina de Moura Walmsley, minha orientadora na Iniciação Científica, na UNESP, em Rio Claro, por me guiar nos primeiros passos da minha vida científica e pelo exemplo de justiça.

Agradeço ao Prof. Dr. Edson José Vasques, da UNESP - Rio Claro, um grande amigo, que tem a satisfação em transmitir todo o conhecimento *geral* que possui, inclusive sobre a vida, de forma profunda, sempre em busca da verdade.

Aos colegas e ex-colegas do Laboratório de Materiais e Dispositivos, do IFGW - UNICAMP: Bruno Cury Camargo, Danilo Silva Albuquerque, Diego Fernando Gutierrez Yatacue, Henrique Assumpção Magioli, Juan Carlos Medina Pantoja, Leandro Sinigali Martins de Nobrega, Rafael Borges Merlo, Raphael Alves Silva e Robson Ricardo da Silva, pela colaboração e pela constante “troca de ideias”. Agradeço, também, ao Cláudio Francisco Marques, nosso técnico.

A todos os colegas do Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos e do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas do IFGW - UNICAMP.

Aos professores do IFGW - UNICAMP, com os quais convivi e aprendi durante minha pós-graduação, aos professores da UNESP - Rio Claro, responsáveis pela minha formação inicial como físico, e aos professores do Colégio São José, de São Bernardo do Campo, pela minha educação básica.

À equipe da Coordenadoria de Pós-Graduação da UNICAMP e às secretárias do Departamento de Física Aplicada, pelas orientações referentes ao andamento do meu doutorado e às pesquisas realizadas, à equipe da Secretaria de Graduação, pelo suporte técnico oferecido durante as vezes em que participei do Programa de Estágio Docente, e aos funcionários da Biblioteca do Instituto de Física, pelo apoio bibliográfico.

A todos os meus colegas na UNESP, na UNICAMP e no Colégio São José, que, de uma forma ou de outra, colaboraram para meu desenvolvimento, tanto como físico, quanto como ser humano.

À FAPESP, pelo apoio financeiro a mim concedido, tanto direta (bolsa e reserva técnica) quanto indiretamente (projetos temáticos).

Enfim, a todas as pessoas que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho.

“Gracias a la Vida, que me ha dado tanto.”

Violeta Parra, cantora e compositora chilena (1917 - 1967)

Resumo

No presente trabalho estudamos os semimetais bismuto Bi, antimônio Sb e $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, materiais com propriedades topologicamente não triviais.

Observamos a ocorrência de supercondutividade intrínseca em bismuto com $T_C \cong 8.5 \text{ K}$. Construimos, a partir dos dados de magnetização e resistência, o diagrama de fase do campo crítico H versus a temperatura T . Esse diagrama de fase, pode ser ajustado segundo modelos da literatura válidos para supercondutividade granular.

Detectamos, no bismuto, o aumento da corrente Josephson e acoplamento intergranular no limite quântico devidos à quantização de Landau. Isso se manifesta como uma supercondutividade reentrante.

Foi também encontrada transição tipo metal-isolante induzida por campo magnético em todos os materiais estudados. O diagrama de fase H versus T mostra uma extraordinária semelhança entre os três materiais.

A amostra $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.052$, revelou a ocorrência de transição semimetal-isolante topológico já em campo magnético zero. Fizemos uma comparação com resultados anteriores da literatura, analisando a dependência da temperatura em que ocorre essa transição em relação à concentração de antimônio x e ao campo magnético B e demonstramos a similaridade entre eles.

Observamos, também, supercondutividade nos semimetais bismuto, antimônio e no $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, induzida por dopagem com os metais ouro e índio, e mostramos que a supercondutividade está associada à interface entre os metais e os semimetais.

Finalmente, encontramos a indução de supercondutividade mediante a aplicação de campo magnético em bismuto, consistente com a ocorrência de férmions de Majorana na interface entre esse material e a tinta prata usada para os contatos. Tal observação pode ser devida, também, à ocorrência de um estado supercondutor fora do equilíbrio.

Abstract

In this work we studied the semimetals bismuth Bi, antimony Sb and $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, all of them with non-trivial topologic properties.

We observed an intrinsic superconductivity in bismuth, with $T_C \cong 8.5$ K. The phase diagram of the critical field H versus the temperature T , based upon the magnetization and resistance data, may be well fitted according to theoretical models valid for granular superconductivity.

We also detected, in bismuth, the increase of the Josephson current and intergranular coupling in the quantum limit due to Landau quantization. This manifests itself as a reentrant superconducting state.

Our results revealed a metal-insulator transition triggered by magnetic field, for all the studied materials. The phase diagram $H - T$ shows a striking similarity between them.

The sample $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ with $x = 0.052$ demonstrated a semimetal-insulator transition even at zero field. We compared our results with previous results of other groups and analyzed the temperature dependence of the transition as a function of the antimony amount x and the magnetic field B and demonstrated their similarity.

We also observed superconductivity in the semimetals bismuth, antimony and $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, triggered by doping with the metals gold and indium, and showed that the superconductivity is associated to the interface between the metals and the semimetals.

Finally, we found the superconductivity induced by the application of magnetic field in bismuth, consistent with the Majorana fermions present in the interface between this material and the silver paste contacts. This may also be related to a non-equilibrium superconducting state.

Sumário

Motivação	1
Referências	2
1 Introdução	5
1.1 Fundamentos de supercondutividade: experimentos e teoria	5
1.1.1 Descoberta da supercondutividade e principais propriedades dos supercondutores	5
1.1.2 A explicação microscópica para a supercondutividade	8
1.1.3 Teoria fenomenológica de Ginzburg e Landau	14
1.1.4 Efeito Josephson e Junções Josephson	23
1.1.5 Efeito de proximidade	27
1.2 Isolantes topológicos	28
1.2.1 O estado isolante	28
1.2.2 Efeito Hall quântico inteiro	30
1.2.3 Isolantes topológicos	36
1.2.4 Relação entre os estados isolante topológico e supercondutividade . .	41
Referências - capítulo 1	46
2 Bismuto e Antimônio – propriedades físicas relevantes	51
2.1 Estrutura cristalina do Bi e Sb	54
2.2 Estrutura eletrônica	58
2.2.1 Estrutura eletrônica do Bi	58
2.2.2 Estrutura eletrônica do Sb	61
2.3 Ocorrência de supercondutividade	62
2.3.1 Supercondutividade em Bi	62
2.3.2 Supercondutividade em Sb	66
2.3.3 Supercondutividade em $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$	68
2.4 Propriedades topologicamente não triviais de Bi, Sb (e $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$)	69
2.4.1 Bismuto	69

2.4.2	Antimônio	71
2.4.3	$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$	73
2.5	Diamagnetismo em Bi e em $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$	75
2.6	Transições metal-isolante (MIT) e reentrante isolante-metal (IMT)	81
	Referências - capítulo 2	82
3	Técnicas experimentais	89
3.1	Magnetotransporte	89
3.1.1	Plataforma PPMS (Physical Properties Measurement System), Criostatos de He^4 e He^3 Janis e Criostato de Ciclo Fechado de He Janis	90
3.2	Medidas de magnetização - SQUID e VSM	93
3.2.1	SQUID	93
3.2.2	VSM	97
3.3	Difração de raios X	99
	Referências - capítulo 3	100
4	Resultados e discussão	103
4.1	Resultados de medidas magnéticas, obtidos para Bi	103
4.2	Resultados de medidas elétricas, obtidos para Bi policristalino	110
4.2.1	Preparação das amostras	110
4.2.2	Resultados para Bi estudado com contatos de metal normal	112
4.2.3	Resultados para Bi estudado com contatos supercondutores: primeira observação de indução de supercondutividade devida à quan- tização de Landau em 3D	121
4.3	Resultados obtidos para Sb	136
4.3.1	Resultados para Sb em medidas magnéticas	136
4.3.2	Resultados para Sb estudado com contatos de metal normal	138
4.3.3	Indução de supercondutividade	142
4.4	Resultados para $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$	146
4.4.1	Oscilações quânticas - estudo da evolução da superfície de Fermi	146
4.4.2	Dependência da susceptibilidade diamagnética em relação a x	154
4.4.3	Isolantes topológicos na presença de campo magnético	158
4.4.4	Possibilidade de indução de supercondutividade	168
	Referências - capítulo 4	169

5	Conclusões e perspectivas	173
5.1	Conclusões	173
5.2	Perspectivas	174
	Referências - capítulo 5	175

Lista de Figuras

1.1	Os resultados originais de Kamerlingh-Onnes, mostrando a transição supercondutora do mercúrio – fonte: referência 1.	6
1.2	Diagrama esquemático da expulsão do fluxo magnético do interior de um supercondutor massivo – fonte: referência 2.	6
1.3	A contribuição eletrônica para a capacidade térmica nos estados normal e supercondutor.	7
1.4	Exemplo de dados experimentais, mostrando a ocorrência de efeito isotópico – fonte: referência 3.	8
1.5	Representação esquemática do <i>gap</i> resultante do pareamento de elétrons. . . .	10
1.6	Junção supercondutor-isolante-metal normal (a) e o diagrama de energia correspondente (b) – fonte: referência 5.	10
1.7	Diagrama de energia na presença de um campo elétrico aplicado (a) e a forma da curva I-V (b) para uma junção supercondutor-isolante-metal normal; a linha tracejada corresponde à junção metal normal-isolante-metal normal – fonte: referência 5.	11
1.8	O comportamento de um supercondutor do tipo-I e do tipo-II, na presença de um campo magnético externo – fonte: referência 13.	19
1.9	O estado misto, predito por Abrikosov – fonte: referência 5.	20
1.10	Diagrama esquemático da variação dos parâmetros h e ψ na fronteira de um domínio. O caso $\kappa < 1/\sqrt{2}$ se refere a um supercondutor do tipo-I (energia de superfície positiva) e o caso $\kappa > 1/\sqrt{2}$ a um supercondutor do tipo-II (energia de superfície negativa) – fonte: referência 2.	22
1.11	Dois supercondutores separados por uma fina camada isolante – fonte: referência 14.	24
1.12	Variação de J/J_C em função do fluxo magnético.	26
1.13	Três sistemas isolantes: um isolante covalente, no caso, o silício; um isolante atômico, o argônio sólido; e o vácuo.	28

1.14	Método empregado para medir efeito Hall, que consiste na aplicação de corrente em uma amostra, na presença de campo magnético. Devido à força de Lorentz, há um movimento lateral das cargas positivas e negativas, o que origina um campo elétrico que se opõe ao movimento lateral já citado e faz com que as cargas atinjam um estado de equilíbrio de forças. Nessa situação, é possível medir uma diferença de potencial transversal, que evidencia o efeito Hall.	30
1.15	A resistência Hall varia aos saltos. A altura dos saltos é dada pela constante física h/e^2 (aproximadamente 25 k Ω) dividida por um inteiro i . A figura mostra saltos para $i = 2, 3, 4, 5, 6, 8$ e 10. Fonte: referência 22.	31
1.16	Esquema da transformação de níveis contínuos (à esquerda) para níveis discretos (à direita), mediante aplicação de campo magnético, resultante da quantização de Landau – fonte: referência 12.	33
1.17	Esquema da densidade de estados resultante da quantização de Landau. . . .	34
1.18	Quantização de Landau de um gás bidimensional sem spins. O contínuo de estados que existe em campo zero (à esquerda) se torna quantizado em níveis de Landau quando se aplica um campo magnético suficientemente alto. Quando há desordem ou temperatura não nula, os níveis de Landau se alargam em estados localizados e estendidos (à direita). A região dos estados localizados é chamada de <i>gap</i> de mobilidade – fonte: referência 25.	35
1.19	Num sistema com efeito Hall quântico, o campo magnético aplicado faz com que os elétrons se desloquem segundo as órbitas mostradas à esquerda, próximo à superfície, originando um fluxo de cargas em torno da borda do material. Já num sistema com efeito spin Hall quântico (à direita), não é necessário campo magnético para provocar o movimento de spins <i>up</i> e <i>down</i> em sentido oposto, em canais localizados em estados superficiais – fonte: referência 26. .	36

1.20	À esquerda: esquema da configuração utilizada para as medidas. À direita: a resistência longitudinal medida com quatro terminais, $R_{14,23}$, para vários poços quânticos, com estruturas normais ($d = 5.5$ nm) (I) e invertidas ($d = 7.3$ nm) (II, III e IV), em função da voltagem <i>gate</i> , medida para campo magnético zero, em $T = 30$ mK. As dimensões dos dispositivos são $(20.0 \times 13.3 \mu\text{m}^2)$ para os dispositivos I e II, $(1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2)$ para o dispositivo III, e $(1.0 \times 0.5 \mu\text{m}^2)$ para o dispositivo IV. O <i>inset</i> mostra $R_{14,23}$ em função da voltagem <i>gate</i> V_g de duas amostras do mesmo <i>wafer</i> , com as mesmas dimensões do dispositivo III, medida em 30 mK (verde) e em 1.8 K (preto), em escala linear. A amostra I apresenta comportamento isolante, enquanto III e IV apresentam transporte quantizado associado aos estados de borda. Fonte: referências 19,32.	39
1.21	Esquema da intercalação de Cu no Bi_2Se_3 (à esquerda) e curva da magnetização em função da temperatura, mostrando a transição que ocorre em 3.8 K (à direita) – fonte: referência 37.	41
1.22	Uma trijunção em um isolante topológico. Modos de Majorana na junção podem ser controlados ajustando as fases $\phi_{1,2,3}$ – fonte: referência 19.	43
1.23	Esquema do sistema estudado por Ioselevich e Feigel'man ⁴¹ : um isolante topológico com as duas faces cobertas por um supercondutor. Abre-se um canal entre eles que contenha um vórtice e isso forma uma junção supercondutor-normal-supercondutor entre as superfícies, resultando em um circuito fechado entre ambas e resultando no fluxo de supercorrente pelo canal – fonte: referência 41.	44
1.24	(a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra de HgTe em forma de tira contactada por quatro fios de Nb. (b) Representação esquemática de três junções Nb-HgTe-Nb – fonte: referência 42	45
1.25	Superior: dV/dI versus V para baixos campos magnéticos (de cima para baixo: 12.2, 10.2, 8.3, 6.4, 4.5, 2.6 e 0.6 mT); as curvas foram deslocadas em relação à curva do topo para melhor visualização. Inferior: gráfico colorido de $ d/dV(dV/dI) $ versus V e B – fonte: referência 42.	45
1.26	Espectro normalizado de condutância de uma junção de contato pontual para várias temperaturas, deslocados verticalmente para melhor visualização. O <i>inset</i> mostra um desenho esquemático da configuração utilizada no experimento, mostrando as ilhas supercondutoras induzidas por proximidade próximas à interface entre o Bi e o $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ – fonte: referência 43.	46
2.1	Cristais de bismuto – fonte: referência 1.	52

2.2	(a) A estrutura cristalina do Bi ou Sb romboédricos. (b) Esquema do arranjo atômico de uma liga randômica e de uma liga artificialmente ordenada. Enquanto os átomos de Sb são randomicamente dispostos em uma liga randômica, eles são confinados em planos específicos em uma liga ordenada. Fonte: referência 3.	54
2.3	Estrutura cristalina do Bi: célula unitária romboédrica (linhas verdes tracejadas), juntamente com a célula unitária hexagonal (linhas cor-de-rosa tracejadas). Não são mostrados todos os átomos. Os pontos azuis e vermelhos representam os dois átomos na célula unitária romboédrica. As linhas sólidas verdes e cor-de-rosa representam os vetores de rede da rede romboédrica e hexagonal, respectivamente. Os três eixos cartesianos são: a bissetriz ($C_1 \rightarrow y$), binário ($C_2 \rightarrow x$) e trigonal ($C_3 \rightarrow z$) – fonte: referência 5.	56
2.4	Zona de Brillouin do Bi volumétrico. A superfície de Fermi ocupa uma fração de 10^{-5} da zona de Brillouin.	59
2.5	O espectro linear do Bi.	60
2.6	A zona de Brillouin para o Sb, mostrando os pontos, linhas e planos de simetria – fonte: referência 22.	61
2.7	Dependência com a temperatura da resistividade de filmes granulares preparados a partir de <i>clusters</i> de Bi (tamanho médio $\bar{L} \cong 0.38$ nm), embebidos em diferentes matrizes (Xe e Ge) ou com os gases H_2 (O_2) adsorvidos na superfície do <i>cluster</i> – fonte: referência 25.	63
2.8	(a) Representação esquemática de bicristais de Bi, com a interface entre os cristalitos A e B do tipo torção; θ_1 : ângulo entre os dois cristalitos; θ_2 : ângulo de rotação em relação ao plano da interface. (b) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM, do Inglês <i>scanning electronic microscopy</i>) do bicristal de Bi, com $\theta_1 = 29^\circ$ e $\theta_2 = 11^\circ$ – fonte: referência 27.	64
2.9	Dependência com a temperatura do momento magnético de bicristais de Bi com a interface entre os cristalitos do tipo torção. Em 1, $\theta_1 = 29^\circ$, $\theta_2 = 11^\circ$ e, em 2, $\theta_1 = 62^\circ$ e $\theta_2 = 2^\circ$ (para as definições de θ_1 e θ_2 , vide figura 2.8 e a referência 27). Em 1, $H = 10$ Oe e, em 2, $H = 20$ Oe. No <i>inset</i> : dependência em relação à temperatura do momento magnético medido em vários campos, com $\theta_1 = 29^\circ$ e $\theta_2 = 11^\circ$ para 1: 1000 Oe, 2: 300 Oe, 3: 100 Oe e 4: 0 Oe. O campo magnético está dirigido ao longo do plano da fronteira interna – fonte: referência 27.	64

2.10	Fases supercondutoras Bi-metal. Sistemas compostos por Bi e os seguintes elementos não apresentaram evidências de fases supercondutoras quando submetidos a ciclos de alta pressão ou temperatura: Cr, Sc, Mn, Fe, W, Os, C e S - tabela extraída da referência 28.	65
2.11	Gráficos de I versus V para Al sobre Sb para diferentes temperaturas – fonte: referência 34.	66
2.12	I_C e I_C' (círculos abertos) com $H = 0$, versus T e H_C versus T (círculos fechados) para uma amostra de Al sobre Sb. Um dos pontos (triângulo) dos dados para H_C foram obtidos de outra amostra de Al sobre Sb – fonte: referência 34.	67
2.13	A dependência com a temperatura do momento magnético de amostras bicristalinas de Bi e Bi-Sb, com interface entre os cristalitos do tipo inclinação: 1. $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}\text{Sn}$, $\Theta = 4.6^\circ\text{C}$, $p_{\text{blocos}} \sim 8.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 2. $\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}\text{Te}$, $\Theta = 9^\circ\text{C}$, $n_{\text{blocos}} \sim 9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. <i>Inset</i> (a): Bi, $\Theta = 5^\circ\text{C}$, com as marcas especificando os valores de T_C para as fases supercondutoras. <i>Inset</i> (b): 1. $\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}\text{Te}$, $\Theta = 69^\circ\text{C}$, $n_{\text{blocos}} \sim 2.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; 2. $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}\text{Sn}$, $\Theta = 75^\circ\text{C}$, $p_{\text{blocos}} \sim 3.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; 3. BiSn , $\Theta = 4^\circ\text{C}$, $p_{\text{blocos}} \sim 3.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Θ é o ângulo formado entre os dois cristalitos e n_{blocos} (p_{blocos}) é a densidade de elétrons (buracos) dos blocos monocristalinos que compõem a amostra.	68
2.14	À esquerda: a estrutura cristalina do Bi, mostrando a ocorrência de bicamadas – fonte: referência 3. À direita: a estrutura de uma bicamada do Bi, vista a partir da direção (111). A camada superior e inferior são mostradas em vermelho e azul, respectivamente. As linhas sólidas e tracejadas representam saltos intra e intercamadas, respectivamente – fonte: referência 36.	69
2.15	Imagem da dispersão de uma amostra de Bi_2Se_3 de 18 camadas quintuplas de espessura (a) e para uma única bicamada de Bi(111) depositada sobre Bi_2Se_3 (b) – fonte: referência 37.	71

- 2.16 Estados superficiais topologicamente não triviais do Sb(111). (a) Banda superficial calculada para 20 bicamadas de Sb(111), juntamente com um mapa de intensidade ARPES do Sb(111) ao longo da direção $\bar{\Gamma} - \bar{M}$, tomada com fótons de energia $h\nu = 22$ eV. As curvas verdes mostram as bandas volumétricas calculadas ao longo da direção k_x projetada no plano (111). (b) Mapa de intensidade ARPES obtido em E_F no plano $k_x - k_y$, tomado com fótons de energia $h\nu = 20$ eV. (c) Imagem esquemática mostrando que as bandas superficiais spin polarizadas, sem *gap* (linhas vermelha e azul) se conectam às bandas volumétrica de valência e de condução (regiões sombreadas) e são, consequentemente, topologicamente não triviais. As ressonâncias superficiais (linhas verdes tracejadas) não se conectam às bandas volumétricas de valência e condução e são, consequentemente, topologicamente triviais. (d) Diagrama esquemático da topologia da superfície de Fermi do Sb(111), mostrando os pacotes formados pelos estados superficiais puros (brancos) e as ressonâncias superficiais (verdes). Os estados de Fermi puramente superficiais envolvem somente a superfície com simetria de reversão temporal localizados em $\bar{\Gamma}$ – fonte: referência 38. 72
- 2.17 (a) A estrutura de banda de 11 bicamadas de Sb (à esquerda) e 26 bicamadas (à direita). (b) Os *gaps* direto (no ponto Γ) e indireto, ambos volumétricos, bem como o *splitting* no ponto de Dirac, formado pelos dois estados superficiais, em função da espessura do filme. *Inset*: a região localizada entre 3 e 8 bicamadas para as bandas superficiais – fonte: referência 39. 73
- 2.18 Representação esquemática da estrutura de bandas do $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, que passa do comportamento semimetálico para $x < 0.07$ para semicondutor para $0.07 < x < 0.22$ e volta para comportamento semimetálico para $x > 0.18$. As bandas de condução e valência $L_{s,a}$ se invertem para $x \cong 0.04$. Fonte: referência 40. 74
- 2.19 A dependência com a temperatura da resistividade longitudinal ρ_{xx} para $x = 0.00, 0.06$ e 0.09 . *Inset*: diagrama da evolução das bandas de energia resultando da variação de x . Para $x = 0.09$, há uma transição metal-isolante para $T \lesssim 40$ K, com **metal** entendido como um material em que $d\rho/dT > 0$ e **isolante** um material em que $d\rho/dT < 0$ – fonte: referência 42. 74

2.20	Imagem da segunda derivada da dispersão das bandas superficiais, para em $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ – isolante volumétrico – ao longo da direção $\bar{\Gamma} - \bar{M}$. A região branca mostra a projeção das bandas volumétricas baseadas em dados de ARPES, bem como um deslocamento rígido das bandas obtidas por <i>tight-binding</i> de forma a preencher as bandas não ocupadas acima do nível de Fermi. Os pontos em que os estados superficiais cruzam o nível de Fermi são denotados por círculos amarelos, com a banda próxima de $-k_x \cong 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ contada duas vezes devido à dupla degenerescência. O número ímpar de cruzamentos implica que os estados de superfície são topologicamente não triviais ⁴⁰ . As linhas vermelhas são um guia para os olhos – fonte: referência 43.	75
2.21	A susceptibilidade χ em função do potencial químico μ , com $\chi_0 = 4e^2 v / 15c^2 \pi^2$ – fonte: referência 50.	77
2.22	O espectro de energia de férmions sem massa em duas dimensões – fonte: referência 51.	77
2.23	A dependência da susceptibilidade em relação à energia de Fermi μ , relativa ao amortecimento Γ , ($X = \mu/\Gamma$) da susceptibilidade orbital – fonte: referência 51.	78
2.24	A dependência com relação à temperatura de χ_1 e χ_3 para alguns casos típicos de Bi com adição de outros elementos químicos – fonte: referência 45.	79
2.25	A dependência com relação à concentração de outros elementos químicos adicionados: • Bi-Pb (<i>parent alloy</i> 1); ○ Bi-Pb (<i>parent alloy</i> 2); + Bi-Sn; × Bi-Sb; □ Bi-Te. Todas as porcentagens são atômicas – fonte: referência 45.	80
2.26	A resistividade, medida com vários valores de campo magnético aplicado paralelamente ao eixo cristalográfico c . $T_{\min}(B)$ e $T_{\max}(B)$ identificam a temperatura em que ocorrem as transições metal-isolante e isolante-metal, respectivamente – fonte: referência 52.	81
2.27	Análise de escala da transição metal de Bose-isolante da resistividade $\rho(T, H)$ medida para Bi. $\delta = B - B_{cr}$, $B_{cr} = 0.035 \text{ T}$, $z = 1$ e $\nu = 2$ – fonte: referência 52.	82
2.28	Magnetização reduzida $M(T)/ M(T = 15 \text{ K}) $ em função da temperatura, medida para vários campos magnéticos aplicados paralelamente ao eixo c . O <i>inset</i> mostra $M(T)$ medido nos regimes <i>zero field cooling</i> (□) e <i>field cooled on cooling</i> (■), com $B = 0.015 \text{ T}$ – fonte: referência 52.	83

2.29	Representação esquemática do reentrante isolante-metal, conforme mostrado na referência 55. Com o aumento do fator de preenchimento dos níveis de Landau, que mede a ocupação dos níveis, aparecem fases supercondutoras reentrantes, responsáveis por uma queda da resistência para baixas temperaturas e altos campos, que podem ser tanto singleto quanto tripleto.	83
2.30	A dependência com a temperatura da resistividade longitudinal para Sb, com o campo magnético paralelo ao eixo c . Da curva inferior para a superior, os campos magnéticos são 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 e 14 T, respectivamente. O <i>inset</i> mostra em mais detalhes a região de baixas temperaturas, com ρ_{xx} normalizado em relação ao valor para 2 K. T_{\min} (T_{\max}) é a temperatura em que ρ_{xx} passa por um mínimo (máximo) – fonte: referência 55.	84
3.1	O PPMS, modelo PPMS-9 (Quantum Design), utilizado neste trabalho. . . .	90
3.2	O PPMS, modelo PPMS-14 (Quantum Design), utilizado neste trabalho. . . .	91
3.3	O criostato Janis He ⁴	92
3.4	O criostato Janis He ³	92
3.5	O criostato de ciclo fechado de hélio.	92
3.6	Duas junções Josephson conectadas em paralelo – fonte: referência 1. . . .	93
3.7	A corrente que flui por duas junções Josephson em função do campo magnético na região entre ambas as junções – fonte: referência 1.	94
3.8	O SQUID, modelo MPMS-5, da Quantum Design, utilizado neste trabalho. .	95
3.9	Montagem da amostra no tubo de plástico para medidas de magnetização. . .	96
3.10	Esquema das bobinas do magnetômetro SQUID (a) e sinal do sensor SQUID em função da posição da amostra (b).	96
3.11	Esquema do magnetômetro de Foner (VSM). Fonte: referência 5.	98
3.12	Uma reflexão de Bragg devido a uma família particular de planos de rede, separados por uma distância d . Os raios incidentes e refletidos são mostrados para dois planos vizinhos. A diferença de caminho é $2d\sin\theta$, conforme pode ser verificado por simples argumentos geométricos - fonte: referência 6. . . .	99
3.13	O difratômetro de raios-X Philips utilizado neste trabalho.	100

4.1	A magnetização, normalizada em relação ao valor medido para 60 K, em função da temperatura, para pó de Bi, em vários campos magnéticos, medido sempre no regime ZFC. Observa-se a ocorrência de uma transição supercondutora em $T_C = 8.7$ K. O <i>inset</i> à direita demonstra a quase invisibilidade do efeito Meissner, em medidas feitas no regime FCC. O <i>inset</i> à esquerda mostra a dependência em relação à temperatura da resistência medida para uma porção desse mesmo pó que foi prensada e na qual foram preparados contatos elétricos.	104
4.2	O método usado para definir T_C neste trabalho: a transição supercondutora é definida, sempre, pela intersecção dos prolongamentos lineares das curvas imediatamente antes e imediatamente depois da transição.	104
4.3	Difratograma de raios X para o pó de Bi Aldrich, mostrando assinatura da fase romboédrica A7 do Bi e um pico atribuído ao Bi_2O_3 , não supercondutor, mostrado no <i>inset</i> em mais detalhes.	106
4.4	A porção para baixos campos das isotermas $M(H)$ obtidas para o pó de Bi, no regime ZFC, após a subtração do diamagnetismo orbital. Os valores da magnetização foram multiplicados pelos fatores mostrados entre parênteses para facilitar a visualização dos dados. O campo crítico $H_{C1}(T)$ foi definido como sendo o campo para o qual os dados se afastam de um comportamento linear, como esquematizado para $T = 2$ K.	107
4.5	(a) O <i>loop</i> de magnetização medido, para o pó de Bi em $T = 2$ K; (b) os mesmos dados de (a) depois da subtração do <i>background</i> diamagnético $M = \chi H$, com $ \chi = 0.0151$ mG/Oe. Os resultados mostram que o pó de Bi medido é um supercondutor tipo II com forte <i>pinning</i> dos vórtices.	108
4.6	O campo crítico H_{C1} do pó de Bi, em função de T , para os dados mostrados na figura 4.4. A linha vermelha corresponde ao ajuste segundo o modelo de dois fluidos, dado pela equação 4.3, com $H_{C1}(0) = (129 \pm 1)$ Oe e $T_C = (8.75 \pm 0.05)$ K.	109
4.7	A magnetização ZFC normalizada em relação ao valor medido para $T = 60$ K, para o pó de Bi virgem e depois do <i>annealing</i> durante 24 h a 300°C , em atmosfera de Ar.	109
4.8	Imagem obtida no microscópio óptico do Bi policristalino.	110
4.9	Difratograma de raios X para as nossas amostras de Bi policristalino. Não há sinal de outras fases na amostra além da romboédrica.	111
4.10	A configuração padrão, usada para todas amostras, salvo menção em contrário. Os números de 1 a 4 serão usados para identificar a quais pares de contatos estamos nos referindo.	111

4.11	A resistência para a amostra 1 da tabela 4.1, normalizada em relação ao valor para $T = 15$ K, em função da temperatura, medida utilizando quatro contatos de metal normal. O painel superior ilustra a ocorrência do estado de zero resistência para $T < T_C$. $R_{14,23}$ e $R_{14,14}$ são definidos de acordo com a equação 4.4.	114
4.12	O campo crítico superior H_{C2} obtido a partir dos dados da figura 4.11, para a amostra 1 da tabela 4.1. O ajuste linear fornece para a inclinação $dH_{C2}/dT \cong 0.6 \text{ kOe/K}$	115
4.13	A resistência, normalizada em relação ao valor para $T = 10$ K, em função da temperatura, medida utilizando quatro contatos de metal normal, para a amostra 3 da tabela 4.1. Nesta amostra não vemos o estado com resistência nula, embora, na medida para dois contatos, seja possível observar transição, o que indica que houve indução (ou detecção) da supercondutividade somente em torno dos contatos.	116
4.14	A resistência, normalizada em relação ao valor para $T = 10$ K, em função da temperatura, medida utilizando quatro contatos de metal normal, para a amostra 4 da tabela 4.1. Nesta amostra não vemos o estado com resistência nula, embora observemos uma pequena queda de resistência em torno de 3.7 K para campos entre 10 Oe e 100 Oe, na medida para quatro contatos, atribuída à formação de uma junção π Josephson entre as regiões supercondutoras, além da mesma transição observada para as demais amostras, na medida para dois contatos.	117
4.15	A resistência, normalizada em relação ao valor para $T = 15$ K, em função da temperatura, medida utilizando quatro contatos de metal normal, para a amostra 5 da tabela 4.1. Nesta amostra não vemos o estado com resistência nula, embora, na medida para dois contatos, seja possível observar transição, o que indica que houve indução (ou detecção) da supercondutividade somente em torno dos contatos.	118
4.16	A resistência, normalizada em relação ao valor para $T = 15$ K, em função da temperatura, medida utilizando quatro contatos de metal normal, para a amostra 6 da tabela 4.1. Nesta amostra não vemos o estado com resistência nula, embora, na medida para dois contatos, seja possível observar transição, o que indica que houve indução (ou detecção) da supercondutividade somente em torno dos contatos.	119

- 4.17 A resistência, normalizada em relação ao valor para $T = 15$ K, em função da temperatura, medida utilizando quatro contatos de metal normal, para a amostra 7 da tabela 4.1. Nesta amostra não vemos o estado com resistência nula, embora observemos uma pequena queda de resistência em torno de 3.6 K para campos maiores ou iguais a 30 Oe na medida para quatro contatos, atribuída à formação de uma junção π Josephson entre as regiões supercondutoras, além da mesma transição observada para as demais amostras, na medida para dois contatos. 120
- 4.18 Variação da configuração de van der Pauw utilizada. Neste caso, também, o campo magnético B é aplicado paralelamente ao eixo trigonal (perpendicular ao plano da amostra), a resistência do Bi é $R_{14,23}$, medida aplicando corrente pelos eletrodos supercondutores e medindo a voltagem pelos eletrodos normais, e a do sistema todo é $R_{14,14}$, medida aplicando corrente pelos eletrodos supercondutores e medindo a voltagem pelos mesmos eletrodos. 122
- 4.19 Os resultados de resistência vs. temperatura para campos magnéticos de até 2.44 T, tanto para quatro contatos (a), quanto para dois contatos (b), mostrando a transição induzida pelos contatos, para a amostra Bi-Pb/In. Os dados para campos maiores que 0.7 T foram deslocados verticalmente para facilitar a visualização, tanto para as medidas de quatro quanto para as de dois contatos. 123
- 4.20 Os resultados de resistência vs. temperatura, tanto para quatro contatos (a), quanto para dois contatos (b), com a corrente aplicada pelos eletrodos 2 e 3 e a voltagem medida pelos eletrodos 1 e 4, para a amostra Bi-Pb/In. A curva cor de laranja se refere aos dados obtidos para $B = 0$, já mostrados na figura 4.19. Nota-se a ocorrência de transição em ambas as configurações, com a mesma temperatura crítica, de onde se conclui que a aplicação de corrente pelos eletrodos supercondutores não é a responsável pela indução de supercondutividade. 125
- 4.21 Diagrama de fase $B \times T$, tanto nas configurações $R_{14,23}$ quanto $R_{23,14}$, mostrando que, dentro dos erros experimentais, a amostra se comportou da mesma maneira nas duas configurações. 126
- 4.22 Resistência da amostra $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{3.98}$ em função da temperatura, medida em campo zero (+) e 0.9 kOe (\times). Para detalhes acerca da linha sólida, vide referência 12 – fonte: referência 12. 126

- 4.23 Diagrama de fase $B \times T$, tanto nas configurações $R_{14,23}$ (painel superior) quanto $R_{23,14}$ (painel inferior). Ajustes segundo a equação $B = B_0(1/T) \exp(-T/T_0)$ - curvas vermelhas: $B_0 = 30 \pm 5$ T, $T_0 = 5.1 \pm 0.3$ K (painel superior) e $B_0 = 34 \pm 1$ T, $T_0 = 4.6 \pm 0.4$ K (painel inferior) para temperaturas de até cerca de 4.5 K. Ajustes segundo a equação $B_C(T) = A(1 - T/T_1)^\alpha$ - curvas azuis: $A = 7.6 \pm 0.1$ T, $T_1 = 8.3 \pm 0.2$ K e $\alpha = 1.3 \pm 0.1$ T (painel superior) e 9.6 ± 0.3 T, $T_1 = 8.6 \pm 0.3$ K e 1.6 ± 0.3 (painel inferior). Nos *insets*, tanto no painel superior quanto no inferior, vemos os mesmos dados, replotados como B versus $1 - T/T_C$, mostrando que o diagrama de fase possui, de fato, duas regiões distintas. 127
- 4.24 Os resultados de resistência vs. temperatura para quatro contatos (a) e para dois contatos (b), para campos de 2.82 T até 9 T, para a amostra Bi-Pb/In. Os dados foram deslocados verticalmente para facilitar a visualização, tanto para as medidas de quatro contatos quanto para as de dois contatos. 128
- 4.25 A variação relativa da resistência $|\Delta R/R|$ da amostra de Bi-Pb/In versus o campo magnético B , mostrando que, para campos acima de 2.44 T, marcado com uma flecha, $|\Delta R|/R$, que até então apresentou comportamento monotônico, sofre um novo aumento, o que é indício de um comportamento reentrante resultante do campo magnético. 129
- 4.26 (a) A resistência em função do campo magnético para a amostra Bi-Pb/In, para quatro contatos. (b) Os mesmos dados de (a), com o *background*, dado pela equação $R_{\text{background}} = -0.00071 + 1.58 \times 10^{-6}B$, subtraído, a fim de evidenciar as oscilações quânticas. 130
- 4.27 (a) A resistência em função do campo magnético para a amostra Bi-Pb/In, para dois contatos. (b) Os mesmos dados de (a), com o *background*, dado pela equação $R_{\text{background}} = -0.0057 + 4.865 \times 10^{-6}B + 2.315 \times 10^{-11}B^2$, subtraído, a fim de evidenciar as oscilações quânticas. 131
- 4.28 (a) Os resultados para voltagem versus o inverso do campo magnético, medido para dois contatos, para a amostra Bi-Pb/In. O retângulo vermelho mostra a região em que a amplitude das oscilações é maior, que é a mesma região em que se observa um reentrante supercondutor – figura 4.24. (b) A análise de Fourier dos mesmos dados, mostrando uma única frequência (e um pequeno *shoulder* em torno de 16 T, atribuído ao segundo harmônico dessas oscilações). 133

4.29	As características $dV/dI - V$ em $B = 0$ e em 9.9. T, mostrando que, em 9.9. T, no regime de quantização de Landau, há um estado com resistência nula, atribuído ao aumento da reflexão de Andreev devido à ausência de <i>backscattering</i> nos estados superficiais no regime de quantização de Landau – fonte: referência 19.	134
4.30	Esquema da configuração usada nas medidas de resistência contra temperatura. $R_{14,23}$ mede a resistência na amostra, $R_{14,14}$ mede a resistência no sistema Bi-Pb/In. O campo magnético B é aplicado paralelamente ao eixo cristalográfico c	134
4.31	A resistência medida em quatro (a) e dois (b) contatos, normalizada em relação à resistência medida em 10 K, para a segunda amostra de Bi estudada com contatos supercondutores. Em (a), os dados para campos maiores que 0.2 T foram deslocados verticalmente, a fim de facilitar a visualização.	135
4.32	Os dados de momento magnético em função do campo magnético para o monocrystal de Sb. Há uma resposta ferromagnética na amostra para campos menores que 0.8 T. Acima desse campo, porém, a resposta predominante é a diamagnética. Para campos de cerca de 5 T começam a ser observadas as oscilações dHvA.	137
4.33	Os dados de $\chi \times H^{-1}$, em que se pode observar a periodicidade das oscilações dHvA, para o monocrystal de Sb.	137
4.34	Intensidade espectral das oscilações dHvA da susceptibilidade magnética para o monocrystal de Sb. Os dois picos correspondem a duas frequências das oscilações, relacionadas a dois tipos de portadores presentes na amostra.	138
4.35	A resistência versus temperatura para uma amostra monocristalina de Sb, com campo magnético como parâmetro, mostrando a transição metal-isolante que ocorre em torno de 0.2 T. Para cada valor de campo, a temperatura em que ocorre a transição é marcada por uma flecha, exceto para campos abaixo de 0.5 T, em que chegamos ao limite da resolução dos instrumentos.	139
4.36	A resistência versus temperatura para uma porção de pó de Sb pastilhada, com o campo magnético como parâmetro, mostrando a transição metal-isolante que ocorre em torno de 4 T. Para cada valor de campo de 4 T ou maior, ou seja, acima do campo de <i>crossover</i> , a temperatura em que ocorre a transição é marcada por uma flecha. O campo magnético mais alto necessário para a transição deve ser resultado da maior desordem presente neste sistema.	140
4.37	Análise de escala para a transição metal de Bose-isolante para a resistência medida para o monocrystal de Sb, com $B_{cr} = 0.2$ T, $z = 1$ e $\nu = 2$. As linhas são um guia para os olhos.	141

4.38	Análise de escala para a transição metal de Bose-isolante para a resistência medida para o policristal de Sb , com $B_{cr} = 4$ T, $z = 1$ e $\nu = 2$. As linhas são um guia para os olhos.	141
4.39	Diagrama de fase de T_{\min} versus B para o Sb monocristalino (pontos pretos) e em pó pastilhado (pontos vermelhos). A linha sólida é o ajuste segundo a equação $T_{\min} = 53.4(B - 0.17)^{0.48}$. Não apresentamos o ajuste para Sb em pó prensado, devido ao comportamento muito diferente.	142
4.40	Configuração segundo a qual foram preparados os contatos nas amostras de Sb cujos resultados são mostrados nas figuras 4.41 e 4.42.	143
4.41	Painel superior: resistência versus temperatura para uma primeira amostra de Sb preparada com contatos de In nos terminais 1 e 4 da figura 4.10, mostrando a transição supercondutora que ocorre em torno de 6 K. Painel inferior: resistência versus temperatura para a mesma amostra, com contatos de prata, medida nos terminais 2 e 3 da figura 4.10, mostrando a ausência de transição supercondutora. <i>Inset</i> : dados para quatro contatos, mostrando, também, a ausência de transição supercondutora em quatro contatos.	144
4.42	Painel superior: resistência versus temperatura para uma primeira amostra de Sb preparada com contatos de In nos terminais 1 e 4 da figura 4.10, mostrando a transição supercondutora que ocorre em torno de 5.4 K. Painel inferior: resistência versus temperatura para a mesma amostra, com contatos de prata, medida nos terminais 2 e 3 da figura 4.10, mostrando a ausência de transição supercondutora. <i>Inset</i> : dados para quatro contatos, mostrando, também, a ausência de transição supercondutora em quatro contatos.	144
4.43	Os dados para a primeira amostra de Sb com contatos de In, mostrando que a supercondutividade desaparece com o tempo e somente observamos a transição do In. Mostramos esses dados, a título de comparação, juntamente com os dados da primeira medida, agora normalizados em relação ao valor para 10 K.	145
4.44	A magnetização, normalizada em relação ao valor medido para 10 K, versus temperatura, em quatro valores de campo magnético, para $\text{Sb}_{0.99}\text{Au}_{0.01}$, mostrando a ocorrência de uma transição supercondutora com $T_C = 4.6$ K para $H = 50$ Oe. Mesmo para $H = 500$ Oe ainda há transição, embora muito suprimida pelo campo magnético e, conseqüentemente, é difícil definir o valor exato de T_C	146
4.45	Os pacotes de buracos, localizados próximos ao plano, e o pacote de elétrons, localizado na direção do eixo trigonal – fonte: referência 27	148

- 4.46 As oscilações quânticas da susceptibilidade magnética em função do recíproco do campo magnético, aplicado paralelo ao plano da amostra, para a amostra da série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0$, para várias temperaturas. *Inset*: o resultado da análise de Fourier dos mesmos dados, mostrando a ocorrência de uma única frequência, em torno de 1.25 T. 148
- 4.47 As oscilações quânticas da susceptibilidade magnética em função do recíproco do campo magnético, aplicado paralelo ao plano da amostra, para a amostra da série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.028$, para várias temperaturas. *Inset*: o resultado da análise de Fourier dos mesmos dados, mostrando a ocorrência de uma única frequência, em torno de 0.656 T. 149
- 4.48 As oscilações quânticas da susceptibilidade magnética em função do recíproco do campo magnético, aplicado paralelo ao plano da amostra, para a amostra da série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.037$, para várias temperaturas. *Inset*: o resultado da análise de Fourier dos mesmos dados, mostrando a ocorrência de uma única frequência, em torno de 0.41 T. 149
- 4.49 As oscilações quânticas da susceptibilidade magnética em função do recíproco do campo magnético, aplicado paralelo ao plano da amostra, para a amostra da série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.052$, para 2 K. *Inset*: o resultado da análise de Fourier dos mesmos dados, mostrando a ocorrência de uma única frequência, em torno de 0.45 T. 150
- 4.50 As oscilações quânticas da susceptibilidade magnética em função do recíproco do campo magnético, aplicado paralelo ao plano da amostra, para a amostra da série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.052$, para várias temperaturas. Para esta amostra não foi possível realizar a análise de Fourier, mas estimamos a frequência, em torno de 0.125 T. 150
- 4.51 A susceptibilidade em função do recíproco do campo magnético, para a amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.028$, mostrando a ocorrência de oscilações quânticas com o campo magnético aplicado na direção do eixo c , medida para $T = 2$ K. Os dados mostrados foram obtidos após a subtração do *background* dado pela equação $\chi = -3.62 \times 10^{-3} \exp[1/(3.25 \times 10^{-1}B)] - 1.8 \times 10^{-2}$. *Inset*: a análise de Fourier dos dados, mostrando a ocorrência de uma frequência de oscilação em torno de 3.5 T. 152

- 4.52 A susceptibilidade em função do recíproco do campo magnético, para a amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.037$, mostrando a ocorrência de oscilações quânticas com o campo magnético aplicado na direção do eixo c , medida para $T = 2\text{ K}$. Os dados mostrados foram obtidos após a subtração do *background* dado pela equação $\chi = -1.95 \times 10^{-2} - 4.1 \times 10^{-3} \exp[1/(7.76 \times 10^{-2}B)] - 3.2 \times 10^{-2} \exp[1/(3.58 \times 10^{-2}B)]$. *Inset*: a análise de Fourier dos dados, mostrando a ocorrência de uma frequência de oscilação em torno de 2.22 T. . 152
- 4.53 A susceptibilidade em função do recíproco do campo magnético, para a amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.071$, mostrando a ocorrência de oscilações quânticas com o campo magnético aplicado na direção do eixo c , medida para $T = 2\text{ K}$. Os dados mostrados foram obtidos após a subtração do *background* dado pela equação $\chi = -5 \times 10^{-6} - 8.02 \exp[-1/(4.4 \times 10^{-1}B)] + 3880 \exp[-1/(2.88 \times 10^{-2}B)]$. *Inset*: a análise de Fourier dos dados, mostrando a ocorrência de uma frequência de oscilação em torno de 2.64 T. . . . 153
- 4.54 A resistência longitudinal em função do recíproco do campo magnético, para a amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.052$, mostrando a ocorrência de oscilações quânticas com o campo magnético aplicado na direção do eixo c , medida para $T = 400\text{ mK}$, após a subtração do *background* dado pela equação $R_{xx} = 0.021 + 0.167 \exp[-(B^{-1} - 0.0674)/0.59001] + 1.24 \exp[-(B^{-1} - 0.0674)/0.06727]$. *Inset*, a análise de Fourier dos dados, mostrando a ocorrência de uma frequência de oscilação em torno de 2.64 T. 153
- 4.55 A frequência de oscilação, tanto na direção paralela quanto perpendicular, em função de x , para as amostras do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, mostrando que a superfície de Fermi desaparece em torno de $x = 0.073$ e $x = 0.078$, respectivamente, essencialmente o mesmo valor, dada a imprecisão da medida. 154
- 4.56 A magnetização em função do campo magnético, mostrando a ausência de histerese para todas as amostras estudadas. 155
- 4.57 O inverso do módulo da susceptibilidade em função de x , bem como o ajuste segundo uma lei de potência dada pela equação $|1/\chi| = A(1 - x/x_c)^\alpha$, com $A = 64 \pm 3\text{ gT/emu}$, $x_c = 0.072 \pm 0.002$ e $\alpha = 0.30 \pm 0.09$, para as amostras da série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, mostrando que, para $x = 0.072$, $|1/\chi| = 0$, ou seja, $|\chi| \rightarrow \infty$. 155
- 4.58 O potencial químico μ versus x , obtido da referência 32. A linha vermelha é um ajuste segundo a equação $A + Bx$, com $A = 27.824 \pm 0.009\text{ meV}$ e $B = -376.8 \pm 0.2\text{ meV}$ 157

4.59	O parâmetro Γ , que mede o amortecimento na amostra, versus x , para as nossas amostras do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, bem como o ajuste segundo uma função linear $A + Bx$, com $A = 18.9 \pm 0.4 \text{ meV}$ e $B = -(22 \pm 1) \times 10 \text{ meV}$ (linha vermelha).	157
4.60	O inverso da susceptibilidade em função de x , bem como o ajuste segundo a equação 4.11, usando os valores anteriormente calculados de μ e Γ em função de x .	158
4.61	Geometria da amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.052$ estudada.	159
4.62	O momento magnético versus a temperatura, medido em $H = 100 \text{ Oe}$, com $H//C_3$, mostrando que não há supercondutividade ou outro tipo de anomalia, para a amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.052$.	159
4.63	A voltagem versus temperatura, para vários campos magnéticos paralelos a C_3 , mostrando a ocorrência de transição metal-isolante mesmo em campo zero, medido segundo a configuração da figura 4.61, para a amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.052$.	160
4.64	Voltagem em função da temperatura para vários campos magnéticos paralelos a C_3 , próximo à transição metal-isolante, normalizado em relação ao valor da voltagem mínima, medido segundo a configuração da figura 4.61, para a amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.052$.	160
4.65	Outra configuração de contatos estudada para a amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.052$.	161
4.66	A voltagem versus temperatura, para vários campos magnéticos paralelos a C_1 , mostrando a ocorrência de transição metal-isolante mesmo em campo zero, para a configuração mostrada na figura 4.65, para a amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.052$.	162
4.67	Voltagem em função da temperatura para vários campos magnéticos paralelos a C_1 , próximo à transição metal-isolante, normalizado em relação ao valor da voltagem mínima, medido segunda a configuração da figura 4.65, para a amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.052$.	162

- 4.68 (a) Diagrama de fase da temperatura T versus campo magnético B para a amostra de $\text{Bi}_{0.948}\text{Sb}_{0.052}$ com o campo paralelo (curva preta) e perpendicular ao plano da amostra (curva vermelha), além das curvas correspondentes para Bi policristalino (curva azul) e Sb monocristalino (curva verde escura). As linhas são ajustes segundo a lei de potência $T \propto (B - B_C)^\alpha$, com $B_C = -0.02 \text{ T}$ e $\alpha = 0.35$, $B_C = -0.00218 \text{ T}$ e $\alpha = 0.35$, $B_C = 0.002 \text{ T}$ e $\alpha = 0.35$ e $B_C = 0.2 \text{ T}$ e $\alpha = 0.48$, respectivamente. Vemos que o diagrama para o Sb destoa bastante dos demais; por essa razão, utilizamos, para ele, outra escala, a mostrada em verde escuro. (b) Os mesmos dados, replotados em escala dilogarítmica para $T_{\text{mín}}$ versus $B - B_C$, mostrando que os dados para Bi e $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ se comportam como $T_{\text{mín}} \propto (B - B_C)^\alpha$, mas não para Sb, em que se tem $T_{\text{mín}} \propto (B - 0.2)^{0.48}$ 163
- 4.69 Dependência com relação à temperatura da resistividade longitudinal de várias amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, nas direções paralela ρ_{11} e perpendicular ao plano da amostra ρ_{33} , para várias concentrações de Sb. A linha sólida representa a curva para Bi puro – fonte: referência 34. 165
- 4.70 Os mesmos dados da figura 4.69, mostrados em torno do mínimo da resistividade, normalizado em relação ao valor da resistividade nesse mínimo. Os dados para 2.8%, 4% e 12.3% para campo paralelo ao plano da amostra não são mostradas porque, para os dois primeiros, tem-se comportamento monotônico e, para o terceiro, porque praticamente coincide com os dados para outros x ; da mesma forma, não mostramos os dados para 4%, na outra configuração, devido, também, ao comportamento monotônico dos dados – adaptado da referência 34. 166
- 4.71 (a) Diagrama de fase $T_{\text{mín}}$ versus B para os nossos resultados (pontos e eixos pretos) e de $T_{\text{mín}}$ versus x para as amostras da referência 34 (pontos vermelhos), para campo magnético paralelo ao plano da amostra. A linha preta é um ajuste segundo a lei de potência $T \propto (B - B_C)^\alpha$, com $B_C = -0.02$ e $\alpha = 0.35$ e a linha vermelha é um ajuste segundo a lei de potência $T \propto (x - x_C)^\alpha$, com $x_C = -0.04$ e $\alpha = 2.7$. (b) Diagrama de fase $T_{\text{mín}}$ versus B para os nossos resultados (pontos e eixos pretos) e de $T_{\text{mín}}$ versus x para as amostras da referência 34 (pontos vermelhos), para campo magnético perpendicular ao plano da amostra. A linha preta é uma ajuste segundo a lei de potência $T \propto (B - B_C)^\alpha$, com $B_C = -0.0022$ e $\alpha = 0.35$ e a linha vermelha é um ajuste segundo a lei de potência $T \propto (x - x_C)^\alpha$, com $x_C = -0.1$ e $\alpha = 2.4$ 167
- 4.72 Representação esquemática de um *gap* excitônico. 168

4.73	Medida de magnetização, normalizada em relação ao valor medido em 5 K para as amostras (a) 1 e (b) 2, segundo a tabela 4.3, ambas no regime FCC, mostrando a transição presente em 3 K, para ambas as amostras.	169
------	---	-----

Lista de Tabelas

2.1	Índices para algumas superfícies do Bi	57
4.1	A resistência de contatos R_C para seis amostras de Bi policristalino estudadas. A amostra com resistência de contatos ligeiramente maior não apresentou supercondutividade. Chamamos de contatos externos a resistência para o par 1-4 e de contatos internos a resistência para o par 2-3 (vide figura 4.10).	112
4.2	A massa efetiva calculada para cada uma das amostras estudadas, em relação à massa do elétron livre m_0 , com exceção da amostra com $x = 0.052$, para a qual foram medidas as oscilações quânticas para uma única temperatura. . . .	151
4.3	Estequiometrias utilizadas nas amostras de BiSb dopadas com Au, cujas curvas de magnetização são mostradas nas figuras 4.73a e 4.73b.	168

Motivação

As fases topológicas da matéria têm atraído a atenção da comunidade científica nos últimos anos, com propriedades de grande interesse, como estados superficiais robustos e excitações não Abelianas exóticas, com potenciais aplicações que vão desde a spintrônica até computação quântica topológica¹. Um isolante topológico é um sistema isolante no volume, mas com estados condutores na superfície, protegidos por simetria de reversão temporal. Estados superficiais são, também, encontrados no efeito Hall quântico, porém é necessária a aplicação de campo magnético e, conseqüentemente, a quebra da simetria de reversão temporal. Esses estados superficiais apresentam uma dispersão linear, da mesma forma que já observado anteriormente em grafeno², grafite³ e bismuto⁴. Por essa razão, os isolantes topológicos podem ser chamados de “novo grafeno”. Alguns isolantes topológicos conhecidos são¹:

- em 2D: $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$;
- em 3D: $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3

Segundo diversos trabalhos, é possível converter um isolante topológico em um supercondutor não convencional, ou seja, um supercondutor não fonônico: existiria uma transição quântica entre os estados isolante topológico e supercondutor. O mecanismo para a supercondutividade poderia ser, por exemplo, devido à condensação de Skyrmions, um defeito topológico associado à destruição local do estado spin Hall quântico⁵. Essa transformação de um isolante topológico em supercondutor já foi observada, por exemplo, por Hor et al⁶,

que, intercalando Cu entre as camadas do isolante topológico Bi_2Se_3 , aumentaram a densidade de portadores e, dessa forma, induziram supercondutividade com $T_c = 3.8 \text{ K}$. Dado que os isolantes topológicos podem ser transformados em supercondutores, deve ser possível criar uma interface de alta qualidade entre um supercondutor e um isolante topológico, uma vez que ambos apresentam propriedades estruturais quase iguais⁷, o que pode ser de interesse para potenciais aplicações desses materiais.

Um aspecto particularmente interessante acerca dos isolantes topológicos é a possibilidade de observação dos chamados férmions de Majorana, resultante do efeito de proximidade entre um supercondutor convencional e um isolante topológico. Os férmions de Majorana são uma excitação coletiva que é sua própria antipartícula e que podem ser usados em computação quântica topológica⁸.

Os sistemas de nosso interesse são o Bi, o Sb e o $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, materiais semelhantes, sob diversos aspectos:

- possuem estrutura romboédrica, característica dos semimetais do grupo V da tabela periódica⁹;
- apresentam propriedades topologicamente não triviais^{10–13};
- os três materiais podem, sob determinadas condições, como, por exemplo, na forma de filmes ou bicristais, apresentar supercondutividade^{14–20}.

Todas estas características motivaram a realização do presente trabalho, em que procuramos identificar e caracterizar a supercondutividade e as propriedades topologicamente não triviais desses materiais.

Referências

- [1] M. Z. Hasan and C. L. Kane. *Rev. Mod. Physics*, 82:3045, 2010.

- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. *Nature*, 438:197, 2005.
- [3] I. A. Luk'yanchuk and Y. Kopelevich. *Phys. Rev. Letters*, 93:166402, 2004.
- [4] Lu Li, J. G. Checkelsky, Y. S. Hor, C. Uher, A. F. Hebard, R. J. Cava, and N. P. Ong. *Science*, 321:547, 2008.
- [5] Tarun Grover and T. Senthil. *Phys. Rev. Lett.*, 100:156804, 2008.
- [6] Y. S. Hor, A. J. Williams, J. G. Checkelsky, P. Roushan, J. Seo, Q. Xu, H.W. Zandbergen, A. Yazdani, N. P. Ong, and R. J. Cava. *Phys. Rev. Letters*, 104:057001, 2010.
- [7] Noah Bray-Ali and Stephan Haas. *Physics*, 3:11, 2010.
- [8] Jacob Linder, Yukio Tanaka, Takehito Yokoyama, Asle Sudbø, and Naoto Nagaosa. *Phys. Rev. Letters*, 104:067001, 2010.
- [9] Strained and Unstrained Bi(1-x)Sb(x) Superlattice Thermoelectrics. <http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA390859&Location=U2&doc=GetTRDoc.pdf>.
- [10] Shuichi Murakami. *Phys. Rev. Letters*, 97:236805, 2006.
- [11] Toru Hirahara, Gustav Bihlmayer, Yusuke Sakamoto, Manabu Yamada, Hidetoshi Miyazaki, Shin ichi Kimura, Stefan Blügel, and Shuji Hasegawa. *Phys. Rev. Lett.*, 107:166801, 2011.
- [12] D. Hsieh, L. Wray, D. Qian, Y. Xia, J. H. Dil, F. Meier, L. Patthey, J. Osterwalder, G. Bihlmayer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. *New Journal of Physics*, 12:125001, 2010.
- [13] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. A. Hasan. *Nature*, 452:970, 2008.
- [14] B. Weitzel and H. Micklitz. *Phys. Rev. Letters*, 66:385, 1991.

- [15] C. Vossloh, M. Holdenried, and H. Micklitz. *Phys. Rev. B*, 58:12422, 1998.
- [16] F. M. Muntyanu, A. Gilewski, K. Nenkov, J. Warchulska, and A. J. Zaleski. *Phys. Rev. B*, 73:132507, 2006.
- [17] M. A. Il'ina and E. S. Itskevich. *JETP Letters*, 11:15, 1970.
- [18] T. R. R. McDonald, E. Gregory, G. S. Barberich, D. B. McWhan, T. H. Geballe, and G. W. Hull Jr. *Phys. Lett.*, 14:16, 1965.
- [19] L. Esaki and P. J. Stiles. *Phys. Rev. Lett.*, 15:152, 1965.
- [20] F. M. Muntyanu, A. Gilewski, K. Nenkov, A. Zaleski, and V. Chistol. *Solid State Comm.*, 147:183, 2008.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Fundamentos de supercondutividade: experimentos e teoria

1.1.1 Descoberta da supercondutividade e principais propriedades dos supercondutores

A supercondutividade foi descoberta em 1911 por Heike Kamerlingh-Onnes. Isso só foi possível graças à técnica da liquefação do hélio, que o próprio Kamerlingh-Onnes desenvolveu três anos antes, e permitiu o estudo das propriedades de materiais a baixas temperaturas, até aquele momento pouco conhecidas, e lhe valeu o Prêmio Nobel de Física de 1913. O fenômeno da supercondutividade consiste, basicamente, na ausência de resistência elétrica abaixo de uma certa temperatura, denominada *temperatura crítica* T_C (figura 1.1).

Mas a supercondutividade é muito mais do que somente ausência de resistência elétrica. Outra importante característica dos supercondutores é o chamado efeito Meissner – figura 1.2, que consiste na expulsão de campos magnéticos aplicados, no que difere de um hipotético condutor perfeito (sem resistência elétrica), que somente apresentaria blindagem magnética, devido ao aparecimento de correntes superficiais induzidas quando da aplicação de campo

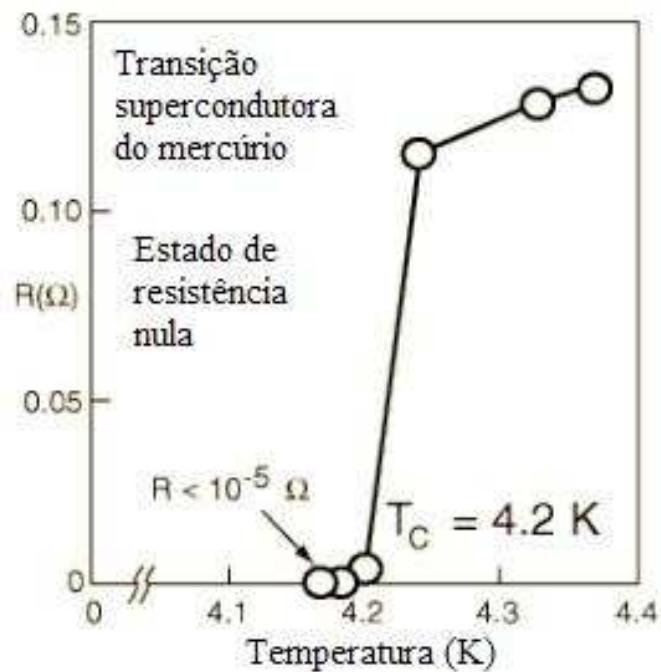


Figura 1.1: Os resultados originais de Kamerlingh-Onnes, mostrando a transição supercondutora do mercúrio – fonte: referência 1.

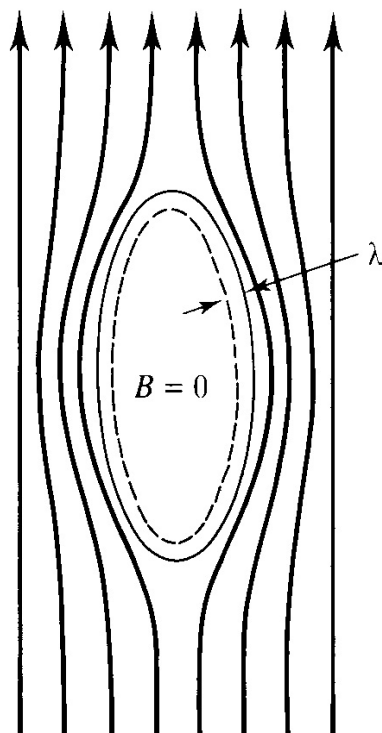


Figura 1.2: Diagrama esquemático da expulsão do fluxo magnético do interior de um supercondutor massivo – fonte: referência 2.

magnético. O que difere um supercondutor desse material hipotético é a expulsão do campo mesmo se o campo magnético for aplicado quando o material estiver no estado normal e, posteriormente, resfriado abaixo de T_C . Por essa razão, alguns textos afirmam que um supercondutor é um material diamagnético perfeito.

Os supercondutores apresentam propriedades não usuais também na capacidade térmica eletrônica. Para um metal normal, a capacidade térmica tende a zero linearmente com a temperatura T , dependência essa relacionada, principalmente, à contribuição dos elétrons, dado que a capacidade térmica da rede varia com T^3 e, portanto, decai muito mais rapidamente, sendo de menor relevância para $T \rightarrow 0$. Para um supercondutor, entretanto, a capacidade térmica eletrônica C_{es} também se aproxima de zero para $T \rightarrow 0$, mas apresenta uma dependência com a temperatura substancialmente diferente, conforme pode ser visto na figura 1.3: para $T > T_C$, ela varia linearmente, da mesma forma que para um metal normal, mas apresenta uma descontinuidade em $T = T_C$ e, para $T < T_C$, ela passa a variar exponencialmente com a temperatura, segundo a equação 1.1:

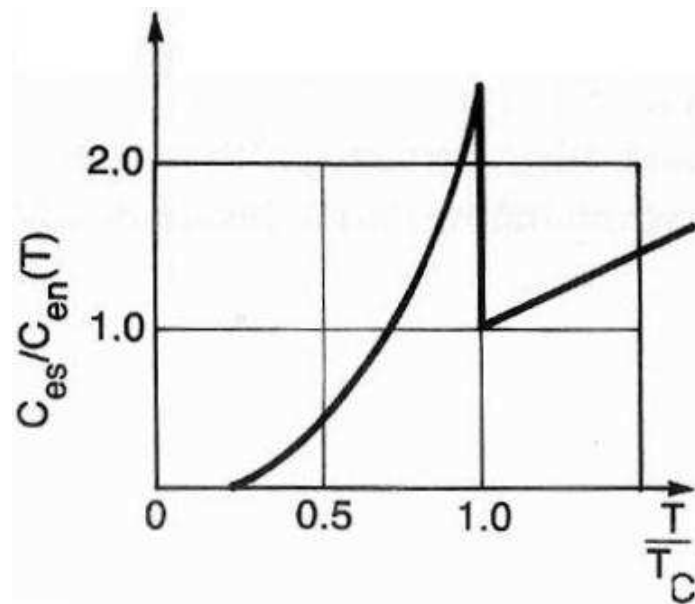


Figura 1.3: A contribuição eletrônica para a capacidade térmica nos estados normal e supercondutor.

$$\frac{C_{es}}{\alpha T_C} = ae^{-b(T_C/T)} \quad (1.1)$$

com a e b constantes independentes da temperatura. A magnitude desse salto varia de um supercondutor para o outro. Para o Al, por exemplo, vale 2.4, enquanto, para o Pb, vale 3.4.

Outra importante propriedade dos supercondutores, que desempenhou um papel importante na compreensão dos mecanismos por trás da supercondutividade, é o efeito isotópico, ou seja, a variação da temperatura crítica de um supercondutor com a massa do isótopo utilizado, conforme mostrado na figura 1.4.

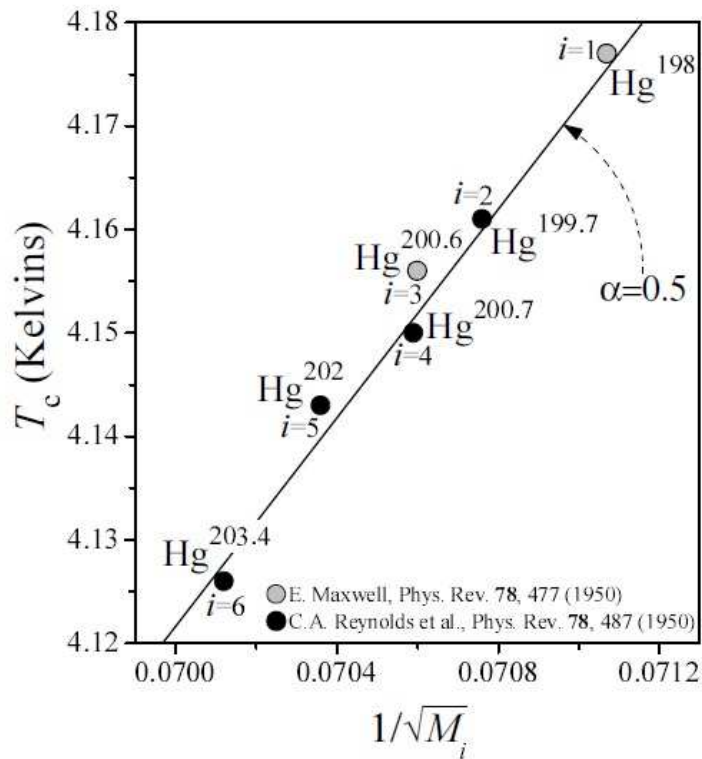


Figura 1.4: Exemplo de dados experimentais, mostrando a ocorrência de efeito isotópico – fonte: referência 3.

1.1.2 A explicação microscópica para a supercondutividade

A supercondutividade é um fenômeno tão intrigante que levou 46 anos para que uma teoria adequada fosse formulada. Essa teoria foi desenvolvida em 1957 por John Bardeen,

Leon Neil Cooper e Robert Schrieffer[†], conhecida como *teoria BCS*, devido às iniciais de seus sobrenomes e, segundo ela, essa ausência de resistência elétrica ocorre devido a um emparelhamento de elétrons, conhecido como *pares de Cooper*. Esse emparelhamento, aparentemente, viola as leis do eletromagnetismo, que afirmam que duas partículas com carga elétrica de mesmo sinal se repelem. De fato, dois elétrons *no vácuo* sempre se repelem, devido à lei de Coulomb. O que ocorre, no caso dos supercondutores, é que há um intermediário que permite uma atração entre os elétrons. Esse intermediário, na maioria dos casos, é a rede cristalina. Quando um elétron se desloca pelo material, ele polariza a rede e é esta polarização induzida que atrai outro elétron (interação elétron-fônon), resultando, assim, numa interação líquida atrativa. A teoria BCS é válida no limite de fraco acoplamento.

Gap supercondutor

Consideremos um sistema a $T = 0$. O pareamento de elétrons conduz a um *gap* no espectro: é necessária uma quantidade finita de energia a fim de excitá-lo (figura 1.5). Em outras palavras, a menos que se forneça uma quantidade suficientemente grande de energia, não há estados disponíveis para espalhamento e, conseqüentemente, a resistência elétrica é nula. Uma das maneiras de detectar experimentalmente esse *gap* supercondutor é construir uma junção supercondutor-isolante-metal normal, como a mostrada na figura 1.6a, com o respectivo diagrama de energia mostrado na figura 1.6b, com a camada isolante de cerca de 10\AA . Na presença de uma barreira de potencial, no nosso caso, a camada isolante, há uma probabilidade finita de que os elétrons atravessem a barreira por tunelamento, o que daria origem a uma corrente elétrica. A probabilidade de tunelamento é diferente de zero se o estado final do elétron tiver energia menor ou igual à energia do estado inicial. O estado de máxima energia possível é o nível de Fermi E_F para o metal normal e $E_F - \Delta$ no supercondutor. Nesse caso, como se pode ver na figura 1.6b, não haverá corrente de tunelamento, uma vez que o estado final, no metal normal, terá energia maior que o inicial. Entretanto, ao se aplicar um campo

[†]Bardeen, Cooper e Schrieffer foram laureados com o Prêmio Nobel de 1972 por essa teoria⁴.

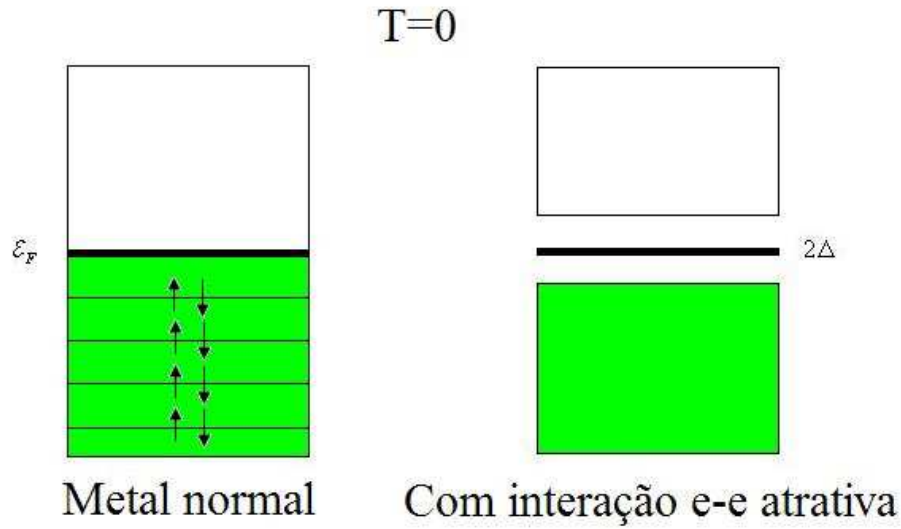


Figura 1.5: Representação esquemática do *gap* resultante do pareamento de elétrons.

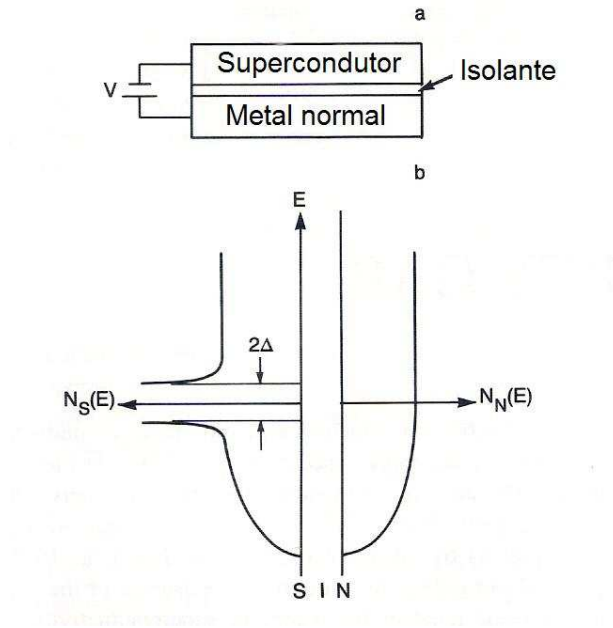


Figura 1.6: Junção supercondutor-isolante-metal normal (a) e o diagrama de energia correspondente (b) – fonte: referência 5.

elétrico externo, a posição dos níveis de energia será alterada, como mostrado na figura 1.7a e, quando a voltagem aplicada for de Δ/e , com e a carga do elétron, surgirão as correntes de tunelamento. O fato de essas correntes de tunelamento aparecerem somente acima de determinado valor de voltagem demonstra experimentalmente a existência do *gap* (figura 1.7b). A

primeira utilização dessa técnica para essa finalidade foi feita por Giaever⁶.

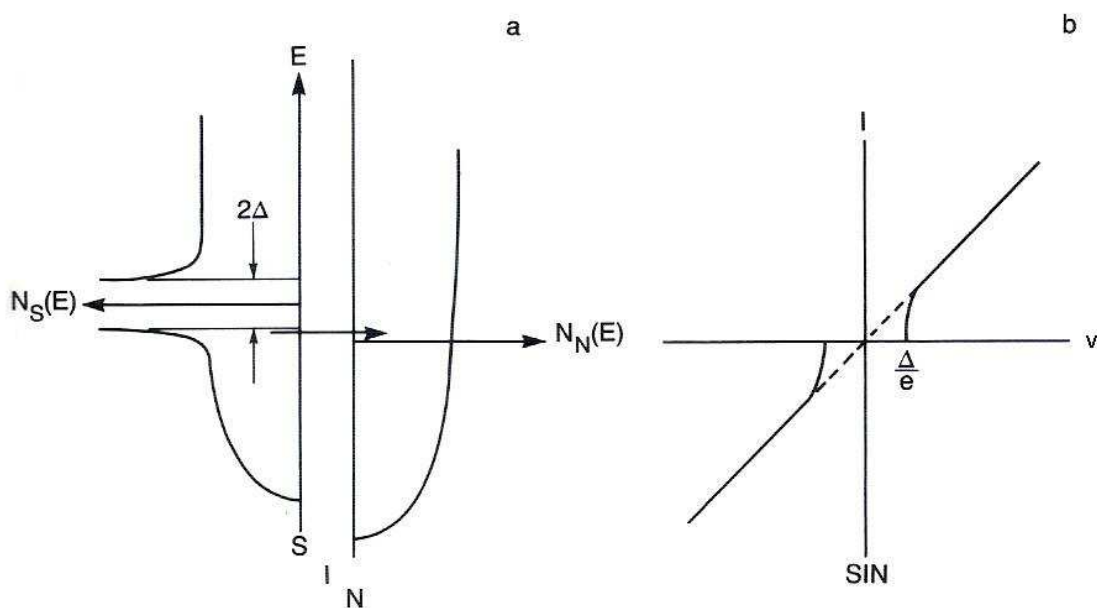


Figura 1.7: Diagrama de energia na presença de um campo elétrico aplicado (a) e a forma da curva I-V (b) para uma junção supercondutor-isolante-metal normal; a linha tracejada corresponde à junção metal normal-isolante-metal normal – fonte: referência 5.

Comprimento de coerência ξ

A distância entre os dois elétrons num par de Cooper é o chamado *comprimento de coerência*, representado por ξ . Esse parâmetro caracteriza a escala de correlação espacial em um supercondutor e é da ordem de 10^{-3} cm para um supercondutor clássico, ou seja, todos aqueles conhecidos até a década de 80⁵. Para os supercondutores de alta temperatura crítica, o comprimento de coerência é bem menor, o que é uma característica importante dessa nova classe de materiais. Dado que o período de uma rede cristalina é da ordem de 10^{-8} cm, vemos que os elétrons que formam o par estão separados por uma distância muito maior que o período da rede. Ainda assim, eles são os elétrons mais fortemente atraídos um ao outro. Se o estado de um dos elétrons que compõem o par sofrer algum tipo de força (resultante de um campo magnético, por exemplo), o outro elétron será, imediatamente, afetado, também.

Supercondutividade em $T \neq 0$

Se, agora, $T \neq 0$, o movimento térmico excitará o sistema de elétrons e reduzirá a interação entre eles. Precisamos, assim, descrever o estado excitado do sistema de pares de Cooper. Isso é feito utilizando o método das excitações elementares (também chamadas *quase-partículas*). As quase-partículas descrevem o comportamento de diversos sistemas, como cristais, plasmas, campos eletromagnéticos, hélio líquido, ferromagnetos, supercondutores, etc. O estado excitado de um sistema difere do fundamental em sua energia, momento e, muitas vezes, em outras grandezas, também, como, por exemplo, quando um ferromagneto é excitado e seu momento magnético também muda. Associa-se as quase-partículas ao sistema como um todo e atribui-se a elas os valores adequados da energia, momento, etc.

A temperaturas finitas, aparecerão quase-partículas, que podem mudar sua energia de um valor arbitrário e, portanto, se comportam como elétrons convencionais e são descritas pela distribuição de Fermi-Dirac usual, mas com uma expressão diferente para a energia:

$$n = [e^{\varepsilon/k_B T} + 1]^{-1} \quad \text{com} \quad \varepsilon = [\xi^2 + \Delta^2(T)]^{1/2} \quad (1.2)$$

$\Delta(T)$ é equivalente ao *gap* no espectro, podendo ser chamado de *gap dependente da temperatura*, embora, a rigor, só seja possível definir um *gap* em $T = 0$. Em $T = 0$, $\Delta(T)$ assume o valor do *gap* anteriormente mencionado. Com o aumento da temperatura, o *gap* diminui até $T = T_C$, em que $\Delta(T) = 0$. A teoria BCS prevê que:

$$\Delta(T)_{T \rightarrow T_C} = a k_B T_C \sqrt{1 - \frac{T}{T_C}} \quad (1.3)$$

com $a = a_{BCS} = 3.06$ na aproximação de fraco acoplamento.

A equação 1.2 mostra que, devido ao termo contendo $\Delta(T)$, o número de excitações é menor que o número correspondente de elétrons em um metal normal, tendendo a zero quando $T \rightarrow 0$. Para $T > T_C$, com $\Delta(T) = 0$, a equação 1.2 assume a forma da expressão normal para os elétrons em um metal normal. Assim, chegamos ao chamado *modelo de*

dois fluidos, uma vez que, para $T < T_C$, o número de quase-partículas, também chamadas de *elétrons normais*, é menor que o número total de elétrons e , portanto, temos elétrons livres e pares de Cooper. Em outras palavras, o que ocorre é que a temperatura finita promove a quebra de alguns dos pares de Cooper, originando os elétrons normais.

Vimos que, com o aumento da temperatura, o *gap* Δ diminui até que, em uma certa temperatura T_C , ele se anula e, conseqüentemente, temos um material normal. T_C é a chamada *temperatura crítica*, que, na teoria BCS, depende do parâmetro $V v_F$, segundo a equação 1.4:

$$T_C = 1.14 \hbar \tilde{\Omega} e^{-1/V v_F}. \quad (1.4)$$

Assim, o valor da temperatura crítica é determinado, conjuntamente, pelo valor do parâmetro $V v_F$, com V o elemento de matriz que descreve a interação elétron-rede e v_F a densidade de estados na superfície de Fermi, e pelo pré-fator $\hbar \tilde{\Omega}$, com $\tilde{\Omega}$ a frequência de Debye, a máxima frequência dos fônons.

É possível, em alguns casos, termos um supercondutor com *gap* nulo⁵. Isso ocorre, por exemplo, quando um supercondutor é dopado com impurezas magnéticas. Em princípio, impurezas magnéticas tendem a quebrar os pares de Cooper, visto que, como os dois elétrons no par de Cooper possuem spins opostos e, conseqüentemente, momentos magnéticos opostos, as impurezas magnéticas tendem a fazer um *flip* do momento magnético de um dos elétrons, destruindo o estado ligado do par. Entretanto, foi observado⁷ que, em certo casos, pode ocorrer supercondutividade mesmo com *gap* zero: ao se adicionar impurezas, o *gap* decresce mais rápido que T_C e, quando se atinge $n_0 = 0.91 n_{cr}$, com n_{cr} a concentração crítica de impurezas que resulta no desaparecimento da supercondutividade, o *gap* se fecha, mas a supercondutividade permanece. De uma maneira qualitativa, isso pode ser explicado da seguinte forma: na concentração de impurezas n_0 , uma fração dos pares de Cooper é quebrada. Assim, mesmo em $T = 0$, tem-se elétrons livres, ou seja, observa-se um caso particular do modelo de dois fluidos. Esses elétrons livres podem absorver energia de valor arbitrariamente baixo, resultando na ausência de *gap*, mas os demais elétrons, que permanecem emparelhados, mantêm

o estado com resistência nula. Ressalte-se que esse estado de *gap* zero não ocorre somente na presença de impurezas magnéticas, mas, também, na presença de qualquer campo que atue diferentemente sobre os dois elétrons do par, como, por exemplo, em filmes finos na presença de um campo magnético externo e em filmes com valor de corrente elétrica próxima do valor crítico⁵.

Voltando à equação 1.4, vemos que $T_C \propto \tilde{\Omega}$. Uma vez que $\tilde{\Omega} \propto M^{-1/2}$, com M a massa dos íons, obtemos $T_C M^{1/2} = \text{constante}$. Isso explica o efeito isotópico, observado em diversos materiais e que, conforme já mencionado, desempenhou, na história da supercondutividade, um papel importante na busca por uma solução para o mistério da supercondutividade: dado que a massa isotópica é uma característica da rede cristalina e está relacionada à frequência de vibração da rede, vê-se que a supercondutividade está relacionada ao estado dessa rede cristalina (figura 1.4).

A teoria mostra, também, que o *gap* e a temperatura crítica T_C estão relacionados por:

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_C} = 1.76 \quad (1.5)$$

Assim, na teoria BCS, essas duas quantidades são proporcionais e essa proporcionalidade é universal, desde que permaneçamos no regime de fraco acoplamento.

1.1.3 Teoria fenomenológica de Ginzburg e Landau

A teoria BCS fornece uma excelente descrição dos resultados aos quais se aplica, ou seja, àqueles em que o *gap* Δ não varia no espaço. Entretanto, há diversas situações em que se tem inhomogeneidade espacial, como, por exemplo, quando há fronteiras entre regiões supercondutoras e normais. Nesses casos, a teoria microscópica torna-se muito complexa e pode-se recorrer à teoria fenomenológica de Ginzburg e Landau⁸ (à qual, doravante, nos referiremos, por simplicidade, como **teoria GL**). Outra vantagem da teoria GL é que ela é válida, também, para os supercondutores de alta temperatura crítica, diferentemente da teoria BCS.

Pela formulação dessa teoria, Ginzburg foi laureado, juntamente com Alexei A. Abrikosov e Anthony J. Legget (Landau não foi incluído, pois faleceu em 1968, em consequência de um acidente automobilístico⁹), em 2003, com o Prêmio Nobel de Física “pelas contribuições à teoria dos supercondutores e superfluidos”⁴.

Quando essa teoria foi proposta, ela foi um triunfo da intuição física, ao introduzir uma pseudofunção de onda $\psi(\mathbf{r})$ como parâmetro de ordem complexo, a função de onda do sistema de pares de Cooper. $|\psi(\mathbf{r})|^2$ representa a densidade local de elétrons supercondutores $n_s(\mathbf{r})$. A teoria foi desenvolvida aplicando um método variacional a uma expansão da densidade de energia livre em potências de $|\psi|^2$ e $|\nabla\psi|^2$, conduzindo a um par de equações diferenciais acopladas para $\psi(\mathbf{r})$ e para o vetor potencial $\mathbf{A}(\mathbf{r})$. Em termos de equações:

$$f = f_{n0} + \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{h^2}{8\pi} \quad (1.6)$$

com f a energia livre. Evidentemente, se $\psi = 0$, esta equação se reduz à equação para a energia do estado normal $f_{n0} + h^2/8\pi$, com $f_{n0}(T) = f_{n0} - \frac{1}{2}\gamma T^2$. São os demais termos que descrevem os efeitos relacionados à supercondutividade. Com base em uma série de cálculos², obtém-se as equações de GL:

$$\begin{aligned} \alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi &= 0 \\ \text{com } \mathbf{J} &= \frac{c}{4\pi} \nabla \times \mathbf{h} = \frac{e^*\hbar}{2m^*i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*c} \psi^* \psi \mathbf{A} \\ \text{ou } \mathbf{J} &= \frac{e^*}{m^*} |\psi|^2 \left(\hbar \nabla \varphi - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) = e^* |\psi|^2 \mathbf{v} \end{aligned} \quad (1.7)$$

em que, na última equação, usamos $m^* \mathbf{v}_s = \mathbf{p}_s - e^* \mathbf{A}/c = \hbar \nabla \varphi - e^* \mathbf{A}/c$, a equação para o momento \mathbf{p} na presença de um potencial vetorial \mathbf{A} . Para resolver estas equações é necessário impor as condições de contorno adequadas para o problema em questão (novamente, vide referência 2).

Vejamos um caso particular. Se $\mathbf{A} = \mathbf{0}$, teremos a equação 1.8, em que ψ_∞ é o valor de

ψ em uma profundidade infinita dentro do supercondutor, em que há blindagem completa de quaisquer campos ou correntes superficiais:

$$\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|} \frac{d^2 f}{dx^2} + f - f^3 = 0 \quad \text{com } f = \psi/\psi_\infty. \quad (1.8)$$

Podemos, assim, definir o chamado comprimento de coerência de GL, um comprimento característico para variação de ψ , como:

$$\xi^2(T) = \frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha(T)|} \propto \frac{1}{1-t} \quad (1.9)$$

Se linearizarmos, fica mais evidente a importância de $\xi(T)$ como um comprimento característico para variação de ψ (ou f). Tomamos $f(x) = 1 + g(x)$ e:

$$\begin{aligned} \xi^2 g''(x) + (1+g) - (1+3g+\dots) &= 0 \\ g'' &= \left(\frac{2}{\xi^2}\right) g \end{aligned} \quad (1.10)$$

A solução para a última equação é $g(x) \propto e^{\pm\sqrt{2}x/\xi(T)}$, o que mostra que uma pequena perturbação sobre o parâmetro de ordem decai em um comprimento característico da ordem de $\xi(T)$.

Equação de GL linearizada

Muitas das mais simples aplicações da teoria de GL se limitam a filmes ou fios com espessura $d \ll \xi(T)$ e com campos aplicados paralelamente à superfície, de forma que $|\psi|$ não varia apreciavelmente. Para outros casos, de maior interesse, como amostras volumétricas e filmes em campos não paralelos à superfície, o procedimento é um pouco mais árduo. Para tornar a tarefa mais simples, é feita uma linearização da equação 1.7, omitindo o termo $\beta|\psi|^2\psi$, o que corresponde a omitir o termo $\frac{1}{2}\beta|\psi|^4$ na equação 1.6, o que será válido se $|\psi|^2 \ll \psi_\infty^2 = -\alpha/\beta$, porque, se $\psi = \psi_\infty$, o termo em β é da mesma ordem de magnitude do

termo em α . Sendo assim, somente podemos empregar essa equação linearizada quando o campo magnético já reduziu ψ a um valor muito menor que ψ_∞ . Usando a equação 1.9, que relaciona α e ξ , podemos escrever a primeira das equações 1.7 como:

$$\left(\frac{\nabla}{i} - \frac{2\pi\mathbf{A}}{\Phi_0}\right)^2 \psi = -\frac{2m^*\alpha}{h^2} \psi \equiv \frac{\psi}{\xi^2(T)} \quad (1.11)$$

Outra simplificação é feita supondo que $\mathbf{A} = \mathbf{A}_{\text{ext}}$, uma vez que todos os efeitos de blindagem devidos às supercorrentes são proporcionais a $|\psi|^2$, de forma que as correções devidas a essa aproximação são correções de ordem mais alta. Desta forma, a segunda equação de GL, equação 1.7, que fornece a corrente, é desacoplada da primeira, simplificando muito o problema.

Notamos que a equação 1.11 é idêntica à equação de Schrödinger para uma partícula de massa m^* e carga $e^* = 2e$ em um campo magnético $\mathbf{h} = \nabla \times \mathbf{A}$, com $-\alpha = |\alpha|$ fazendo o papel do autovalor. Esta propriedade permite a utilização de vários métodos matemáticos para a solução desta equação. Por exemplo, podemos determinar os campos em que as soluções da equação de GL linearizada existem e em que, conseqüentemente, soluções da equação geral de GL serão possíveis com amplitude infinitesimal, simplesmente igualando $1/\xi^2(T)$ aos autovalores dependentes do campo do operador à esquerda da equação 1.11. Os valores de campo assim determinados são os campos críticos para transições de fase de segunda ordem[†] ou, se as transições forem de primeira ordem[‡], ao campo de nucleação que determina um limite à extensão do super-resfriamento.

Como exemplo, vamos calcular a nucleação da supercondutividade em uma amostra volumétrica na presença de um campo \mathbf{H} direcionado ao longo do eixo z . Escolhemos $A_y = Hx$ (sabemos que a escolha de \mathbf{A} não é única, mas que, por invariância de gauge, qualquer

[†]Transições de fase que não envolvem calor latente, ou seja, em que a transição ocorre continuamente; em outras palavras, a segunda derivada da energia livre possui uma descontinuidade – exemplo: transição para o estado superfluido¹⁰.

[‡]Transições de fase que envolvem um calor latente, ou seja, como a energia não pode ser transferida do/para o sistema instantaneamente, haverá um regime de fases mistas, em que partes do sistema já sofreram transição e outras não; em outras palavras, a primeira derivada da energia livre apresenta uma descontinuidade – exemplo: ebulição da água¹⁰.

$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla\Lambda$ será equivalente¹¹). A equação 1.11 pode ser reescrita como:

$$\left[-\nabla^2 + \frac{4\pi i}{\Phi_0} H x \frac{\partial}{\partial y} + \left(\frac{2\pi H}{\Phi_0} \right)^2 x^2 \right] \psi = \frac{1}{\xi^2} \psi \quad (1.12)$$

O potencial efetivo depende, somente, de x . Assim, buscaremos como solução $\psi = e^{ik_y y} e^{ik_z z} f(x)$. Obtemos:

$$-f''(x) + \left(\frac{2\pi H}{\Phi_0} \right)^2 (x - x_0)^2 f = \left(\frac{1}{\xi^2} - k_z^2 \right) f \quad (1.13)$$

com:

$$x_0 = \frac{k_y \Phi_0}{2\pi H} \quad (1.14)$$

Se multiplicarmos a equação 1.13 por $\hbar^2/2m^*$, obtemos a equação de Schrödinger para uma partícula de massa m^* em um potencial do tipo oscilador harmônico com constante de força $(2\pi\hbar H/\Phi_0)^2 m^*$. Este problema é matematicamente idêntico ao da quantização dos níveis de energia para uma partícula carregada em um campo magnético constante, os chamados níveis de Landau (vide a referência 12 e a seção 1.2.2). As soluções serão:

$$\mathcal{E}_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \left(\frac{2eH}{m^* c} \right) \quad (1.15)$$

Igualando 1.15 a $(\hbar^2/2m^*)(\xi^{-2} - k_z^2)$ e isolando H , obtemos:

$$H = \frac{\Phi_0}{2\pi(2n+1)} \left(\frac{1}{\xi^2} - k_z^2 \right) \quad (1.16)$$

O valor máximo de H , chamado H_{C2} ocorre em $k_z = 0$ e $n = 0$:

$$H_{C2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2(T)} \quad (1.17)$$

Este é o máximo campo em que a supercondutividade pode nuclear no interior de uma grande

amostra e é o segundo campo crítico de um supercondutor do tipo-II, como será discutido na próxima seção. Essa equação explica a observação experimental de que H_{C2} é muito maior nos supercondutores de alta temperatura crítica que nos supercondutores convencionais: naqueles, ξ , o tamanho dos pares de Cooper, é muito menor que para estes últimos, resultando em um H_{C2} muito grande, que, em alguns casos, pode ultrapassar a casa dos 100 T.

Supercondutores do tipo-I e do tipo-II

Abrikosov provou, partindo da teoria de GL², que é possível, sob determinadas condições, a coexistência de supercondutividade e campo magnético dentro do supercondutor. Este é o chamado estado misto. Foi por esta teoria que Abrikosov foi agraciado com o Prêmio Nobel de Física de 2003, juntamente com Ginzburg e Leggett, conforme já mencionado⁴.

Os supercondutores podem ser classificados, quanto à resposta na presença de um campo magnético externo, em dois grupos, denominados tipo-I e tipo-II (figura 1.8), de acordo com

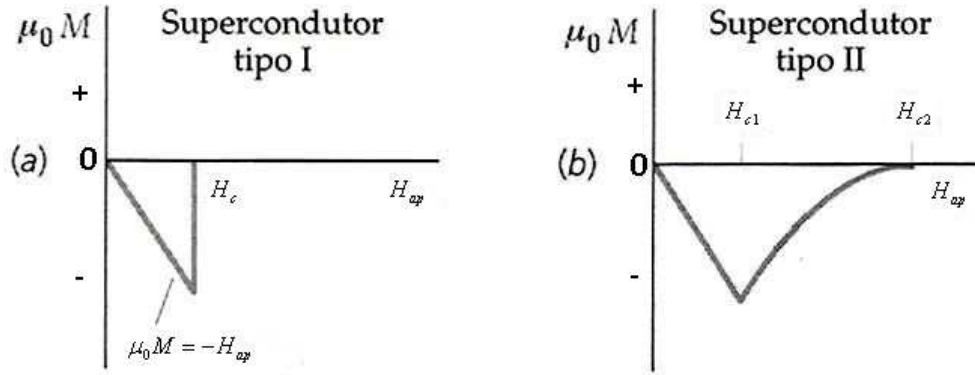


Figura 1.8: O comportamento de um supercondutor do tipo-I e do tipo-II, na presença de um campo magnético externo – fonte: referência 13.

o valor de uma constante $\kappa = 0.96\lambda/\xi$, com λ a distância de penetração de London[†] dada pela equação $\lambda^2 = \frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}$, e ξ o comprimento de correlação. Para um supercondutor do tipo-I ($\kappa < 1/\sqrt{2}$, de forma que $\lambda < \xi$), o campo magnético penetra na amostra apenas numa

[†] A distância em que um campo magnético externo penetra no supercondutor e tem seu valor reduzido a 1/e do valor na superfície

fina camada, em que surgirão correntes superficiais que, por sua vez, darão origem a outro campo magnético que se oporá ao campo externo. Acima de um certo campo crítico H_{C1} , a amostra passará ao estado normal. Já para um supercondutor do tipo-II ($\kappa > 1/\sqrt{2}$, de modo que $\lambda > \xi$), até um certo valor H_{C1} , a amostra se comportará da mesma maneira que um supercondutor do tipo-I; acima deste campo, começará a ocorrer penetração parcial do campo, mas a amostra ainda permanecerá no estado supercondutor. Aumentando-se ainda mais o campo externo, só destruiremos o estado supercondutor ao atingir um outro campo crítico H_{C2} , muito maior que o primeiro. Mas, qual é a explicação para esse fenômeno? Abrikosov mostrou que a penetração do campo ocorre na forma de vórtices, para $H \geq H_{C1}$, o chamado estado misto (figura 1.9): sob a influência da força de Lorentz, uma fração dos elétrons (aqueles com velocidade perpendicular às linhas de campo) se deslocará numa órbita circular, a chamada *órbita ciclotrônica*. Quanto mais próximo do eixo do vórtice, maior será a

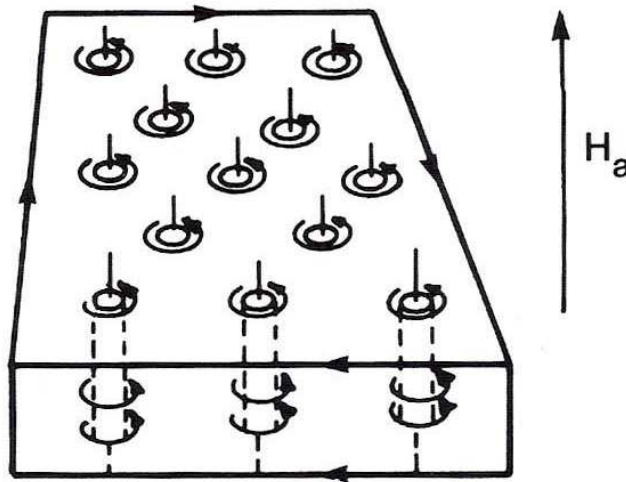


Figura 1.9: O estado misto, predito por Abrikosov – fonte: referência 5.

velocidade dos elétrons: dado que o centro do vórtice é a região em que o campo penetra mais intensamente e dado que a velocidade dos elétrons está relacionada ao campo via frequência

ciclotrônica (equação 1.18):

$$\omega = \frac{eH}{m} = \frac{v}{r} \quad (1.18)$$

essa será a região em que os elétrons se moverão mais rapidamente. Assim, haverá uma certa distância em que o campo crítico orbital, resultante do movimento orbital dos pares de Cooper ultrapassará um certo valor crítico, e a supercondutividade será destruída, ou seja, dentro do vórtice (no chamado *core*), o material encontrar-se-á no estado normal e haverá um campo magnético finito dentro do vórtice. Entre os vórtices, entretanto, o material permanecerá supercondutor. É nessa região que fluirá qualquer corrente elétrica aplicada. A cada vórtice está associado um fluxo magnético igual ao quantum de fluxo $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$ (vide a referência 5 para uma explicação mais detalhada acerca desta grandeza). À medida em que se aumenta o campo, o tamanho dos vórtices (que coincide com o comprimento de correlação ξ) não sofre alteração, somente o número deles será alterado, até que, em um campo crítico H_{C2} , dado pela equação 1.17, os vórtices serão tão numerosos que ocorrerá uma sobreposição deles e toda a amostra passará ao estado normal.

É graças a este estado misto que é possível construir magnetos supercondutores. Para um supercondutor tipo-I, a aplicação de altos campos magnéticos destrói o estado supercondutor, de forma que estes materiais não são adequados para esta finalidade. Para um supercondutor tipo-II, por sua vez, ao aplicarmos corrente elétrica, ocorrerá movimento dos vórtices e, conseqüentemente, devido à lei de Faraday, diferença de potencial e resistência elétrica, a menos que empreguemos um supercondutor suficientemente desordenado, de modo a localizar os vórtices mas não os pares de Cooper – dizemos que ocorreu o *pinning* dos vórtices – de forma que, a menos que a força que tende a movimentar os vórtices seja muito mais intensa que o potencial de aprisionamento, não haverá dissipação.

Mas, qual é a razão para a existência de dois grupos de supercondutores? Os supercondutores são caracterizados por uma certa energia de superfície. Na figura 1.10 estão esquematizadas as duas situações. No lado esquerdo, $\kappa < 1/\sqrt{2}$, que corresponde a um supercondutor

do tipo-I. Para que haja equilíbrio entre as regiões normal e supercondutora, na região normal deve haver um campo magnético de intensidade H_C , uma vez que $H_C^2/8\pi$ é a quantidade de que diferem as energias das fases. O campo magnético penetra na superfície supercondutora de uma distância λ . Se $\lambda < \xi$, o parâmetro de ordem decresce à medida que nos aproximamos da região normal, a uma distância da ordem de ξ . A rápida atenuação do campo magnético conduz à existência de uma região próxima à interface em que tanto o parâmetro de ordem quanto o campo H quase se anulam. Nesta região a energia de pareamento vai a zero, mas o campo não penetra. Assim, a blindagem do campo não é compensada pelo ganho em energia devido ao pareamento. Isto resulta numa energia de superfície positiva.

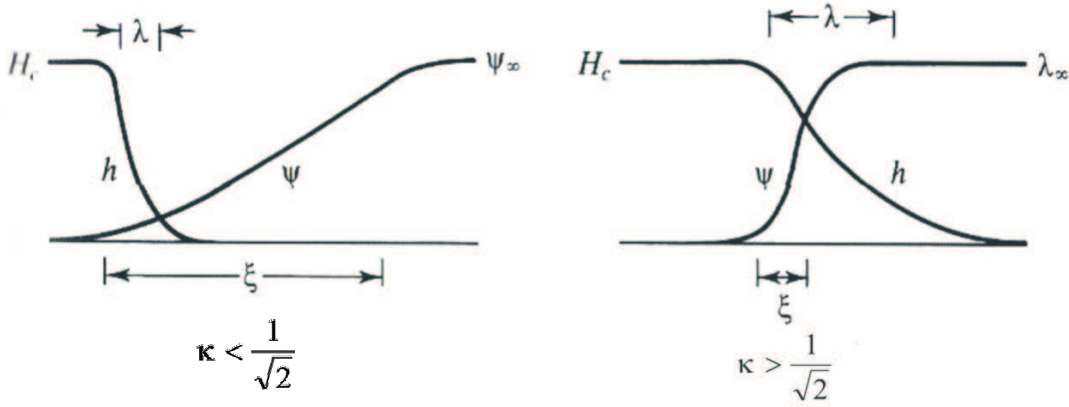


Figura 1.10: Diagrama esquemático da variação dos parâmetros h e ψ na fronteira de um domínio. O caso $\kappa < 1/\sqrt{2}$ se refere a um supercondutor do tipo-I (energia de superfície positiva) e o caso $\kappa > 1/\sqrt{2}$ a um supercondutor do tipo-II (energia de superfície negativa) – fonte: referência 2.

No outro caso (lado direito da figura 1.10), que ocorre quando $\lambda > \xi$ a energia de superfície é negativa. Agora, haverá uma região em que o campo magnético coexistirá com o pareamento de Cooper. Nesta região, tanto o parâmetro de ordem quanto o campo magnético são finitos. Tal coexistência é energeticamente favorável e mantém o estado supercondutor. Um supercondutor do tipo-I pode ser transformado em um supercondutor do tipo-II pela dopagem: as colisões entre os elétrons e as impurezas rompem as correlações de pareamento (dado que o comprimento de correlação é muito maior que o parâmetro da rede, mesmo pequenas concentrações de impurezas podem afetar o estado supercondutor). O caso de ener-

gias de superfície positivas pode ser, facilmente, atingido em ligas supercondutoras. Também pode-se utilizar, em vez de ligas, filmes de metais puros (todos os filmes supercondutores são do tipo-II). Além disso, o campo crítico aumenta com a redução da espessura do filme.

1.1.4 Efeito Josephson e Junções Josephson

A densidade de probabilidade, definida, em Mecânica Quântica, como $\psi^*\psi$, com ψ a função de onda do sistema, pode, na supercondutividade, ser interpretada como a densidade de carga, e a função de onda pode ser escrita como $\psi = \sqrt{\rho(\mathbf{r})}e^{i\theta(\mathbf{r})}$, com ρ (a densidade de carga) e θ (a fase da função de onda) funções reais de \mathbf{r} . Pode-se mostrar, então, que¹⁴:

$$\mathbf{J} = \frac{\hbar}{m} \left(\nabla\theta - \frac{q}{c\hbar} \mathbf{A} \right) \rho \quad (1.19)$$

Assim, vemos que o gradiente da fase é uma componente da corrente.

Agora suponhamos que temos dois supercondutores separados por uma fina camada de um material isolante, como mostrado na figura 1.11. Esse dispositivo é chamado *junção Josephson*, em homenagem ao físico britânico Brian David Josephson, que previu o efeito em 1962 e recebeu o Prêmio Nobel de Física de 1973 “pelas previsões teóricas de supercorrentes em barreiras de tunelamento e, especialmente, do Efeito Josephson”⁴.

Se a camada isolante for da ordem do comprimento de coerência ξ ou menor, haverá uma probabilidade finita de que haja tunelamento dos pares de elétrons. Na ausência de campo magnético, verificamos¹⁴ que flui uma corrente elétrica dada por:

$$J = J_0 \sin\delta \quad (1.20)$$

com $\delta = \theta_1 - \theta_2$. Também encontra-se que:

$$\dot{\delta} = \dot{\theta}_2 - \dot{\theta}_1 = \frac{qV}{\hbar} \quad (1.21)$$

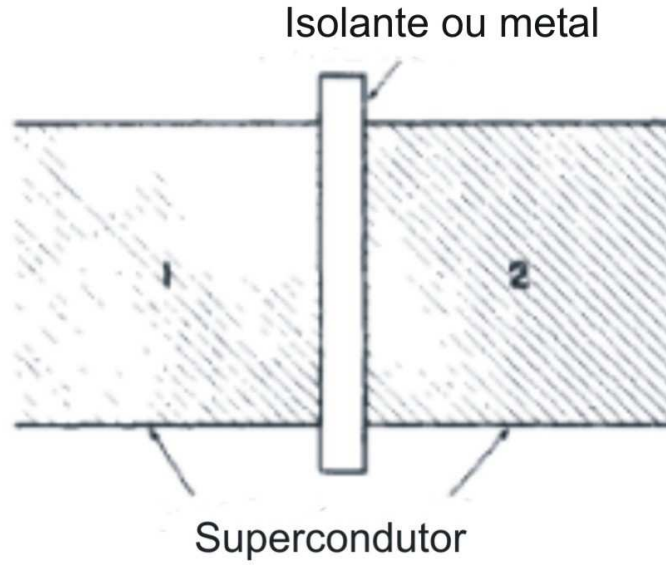


Figura 1.11: Dois supercondutores separados por uma fina camada isolante – fonte: referência 14.

e, conseqüentemente:

$$\delta(t) = \delta_0 + \frac{q}{\hbar} \int V(t) dt \quad (1.22)$$

Vemos que, mesmo que $V \neq 0$, teremos uma corrente fluindo pela junção, corrente essa que pode assumir qualquer valor entre $-J_0$ e J_0 , dependendo de δ_0 . Com uma diferença de potencial *constante* aplicada, surgirá uma corrente *alternada* pela junção, que emitirá ondas eletromagnéticas, que podem ser detectadas experimentalmente¹⁵.

Agora, vamos aplicar um campo magnético ao sistema. Sabemos que, em um supercondutor, as correntes elétricas fluem, somente, na superfície da amostra, de forma que, no volume, $\mathbf{J} = \mathbf{0}$. Temos, então, da equação 1.19: $\hbar \nabla \theta = q \mathbf{A} / c$. Se integrarmos os dois lados desta equação ao longo de um caminho C , teremos: $\hbar \int_C \nabla \theta \cdot d\mathbf{s} = \frac{q}{c} \int_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s}$. Mas a integral à esquerda é igual à diferença em fase entre os pontos final e inicial do caminho. Assim, podemos escrever:

$$\theta_2 - \theta_1 = \frac{q}{c\hbar} \int_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} \quad (1.23)$$

em que 1 e 2 se referem, respectivamente, ao início e ao final do percurso. Consequentemente, podemos reescrever a equação 1.20, na presença de um campo magnético, como:

$$J = J_0 \sin \left(\delta_0 + \frac{2e}{c\hbar} \int \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} \right) \quad (1.24)$$

em que usamos $q = 2e$. Vamos supor, agora, que aplicamos um campo magnético paralelo ao plano da junção, tal que $\mathbf{B} = B_z \hat{\mathbf{k}}$. Então, vamos adotar $A_x = B_z(x)y$ (lembramos que $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$). Mas B_z não depende da espessura da camada isolante e decai segundo $e^{-x/\lambda}$ no supercondutor. Assim, obtemos, para a integral na equação 1.24, o valor $B_z 0 y d$, com $d = 2\lambda(T) + d'$. Então, reescrevemos a equação 1.24 como:

$$J = J_0 \sin \left(\delta_0 + \frac{2e B_z d}{c\hbar} y \right) \quad (1.25)$$

Na prática, entretanto, é a corrente total (ou a densidade de corrente média) que é medida. Podemos calculá-la da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \bar{J} &= \frac{1}{L} \int_0^L J(y) dy \\ &= J_0 \frac{c\hbar}{2eHLd} \left[-\cos \left(\delta_0 + \frac{2e}{c\hbar} BLd \right) + \cos(\delta_0) \right] \end{aligned} \quad (1.26)$$

com L o comprimento da junção ao longo de y e $BLd = \Phi$ o fluxo através da junção. Introduzindo o quantum de fluxo $\Phi_0 = \pi\hbar c/e$, podemos escrever a expressão 1.26 como:

$$\bar{J} = J_0 \frac{\Phi_0}{\pi\Phi} \sin \left(\frac{\pi\Phi}{\Phi_0} \right) \sin \left(\delta_0 + \frac{\pi\Phi}{\Phi_0} \right) \quad (1.27)$$

Vemos que \bar{J} se anula se $\Phi = n\Phi_0$. Podemos, também, obter a corrente máxima no intervalo

entre dois valores consecutivos nos quais \bar{J} se anula:

$$J_{\text{máx}} = J_0 \left| \frac{\text{sen}(\pi\Phi/\Phi_0)}{\pi\Phi/\Phi_0} \right|, \quad (1.28)$$

mostrada na figura 1.12.

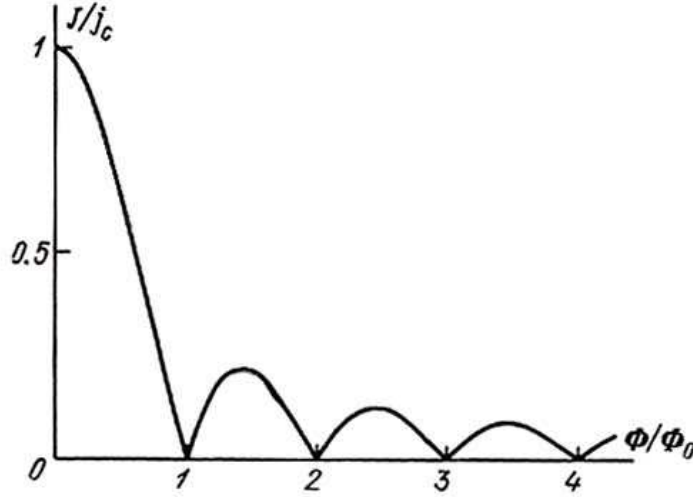


Figura 1.12: Variação de J/J_C em função do fluxo magnético.

A energia Josephson¹⁶, associada a este efeito, pode ser calculada como segue. Se, no instante $t = 0$ a junção estiver em seu estado fundamental, $\delta = 0$ e, no instante t a junção tiver fase $\delta = \varphi$, o trabalho feito sobre a junção será:

$$U = \int_0^\infty I_s V dt = \frac{\hbar}{2e} \int_0^\infty I_s \frac{d\delta}{dt} dt = \frac{\Phi_0}{c} \int_0^\infty I_C \text{sen} \delta d\delta = \frac{\Phi_0 I_C}{c} (1 - \cos \varphi) \quad (1.29)$$

As junções Josephson são a base do funcionamento do magnetômetro SQUID (do Inglês: Superconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice), que serão descritas em mais detalhes na seção 3.2.

1.1.5 Efeito de proximidade

Ocorre o chamado efeito de proximidade quando se coloca um supercondutor em contato com um metal normal (não supercondutor). Nesta situação, o metal normal se torna fracamente supercondutor, ao passo que a supercondutividade é enfraquecida no supercondutor, devido à difusão de pares de Cooper do material supercondutor para o metal normal, e de elétrons do metal normal no supercondutor. A distância em que ocorre essa indução de supercondutividade é, em geral, bastante pequena, mas são conhecidos, entretanto, sistemas que apresentam efeito de proximidade em escalas de distâncias muito maiores, variando entre 1000 Å e 10000 Å. Tal fenômeno já foi observado, por exemplo, em cupratos^{17,18}. Bozovic et al.¹⁷, usando um sistema de *molecular beam epitaxy*, sintetizaram filmes de supercondutores de alta temperatura crítica e junções uniformes tricamadas com interfaces virtualmente perfeitas. Dessa forma, foi observado que as supercorrentes fluem através de barreiras bastante espessas. Eles atribuíram essa observação ao tunelamento ressonante através de estados existentes em uma barreira quase supercondutora. Já Alvarez et al.¹⁸ realizaram um estudo de modelos fenomenológicos para a competição entre materiais antiferromagnéticos e supercondutividade *d-wave*[†] em cupratos, via técnicas de Monte Carlo e observaram que no regime de pouca dopagem, pode-se observar uma grande variedade de comportamentos, como a ocorrência de transições de primeira ordem entre as várias ordens, *stripes* ou estados vítreos, com supercondutividade em regiões nanodimensionadas ou a coexistência local entre eles. Em particular, observaram que o estado vítreo leva à possibilidade de efeitos colossais em alguns cupratos. Sob determinadas condições, óxidos de cobre não supercondutores podem rapidamente se transformar em supercondutores devido à influência de perturbações fracas que alinham as fases aleatoriamente orientadas das regiões supercondutoras.

[†]Sistemas supercondutores em que o *gap* supercondutor é isotrópico no espaço **k** são chamados *s-wave*; sistemas anisotrópicos, por outro lado, terão a mesma simetria da rede cristalina. A simetria *d-wave* é um desses tipos, encontrada, por exemplo, no supercondutor de alta temperatura crítica YBCO².

1.2 Isolantes topológicos

Antes de definirmos um isolante topológico, faremos uma breve revisão dos conceitos de isolante convencional, efeito Hall quântico inteiro e efeito spin Hall.

1.2.1 O estado isolante

Um isolante é um material em que há átomos com elétrons de valência fortemente ligados. Em outras palavras: não há portadores livres em $T = 0$. É necessário fornecer uma quantidade de energia mínima para que haja condução. Na figura 1.13 mostramos três siste-

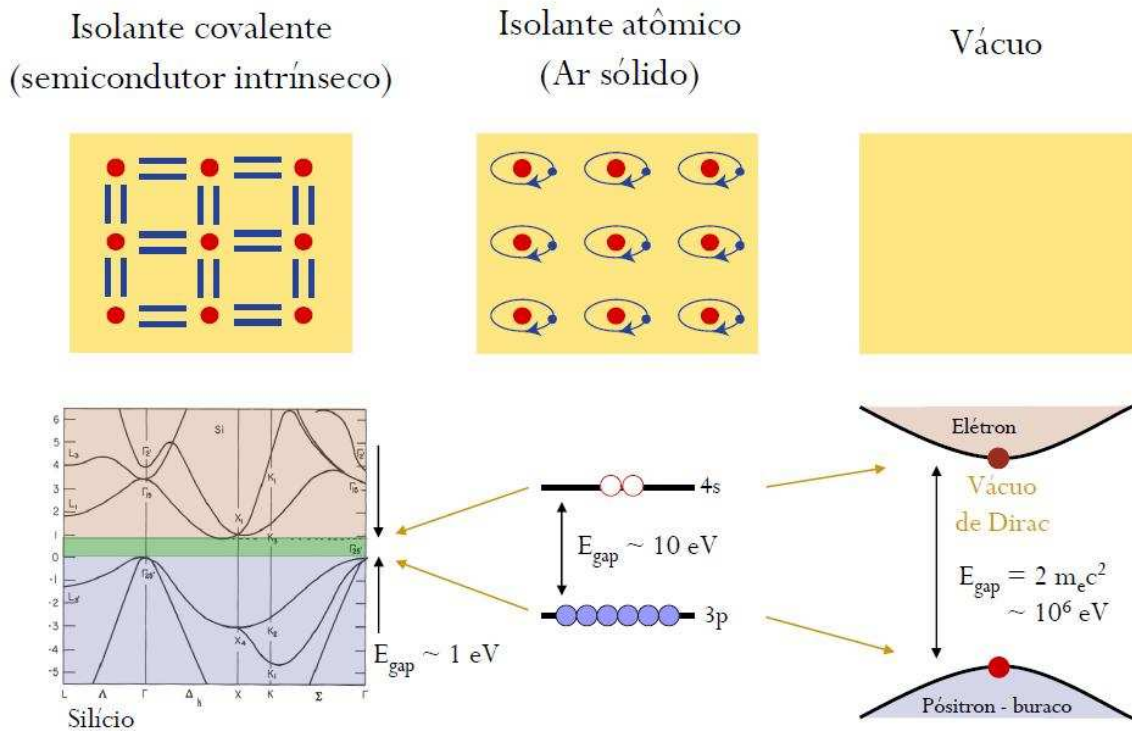


Figura 1.13: Três sistemas isolantes: um isolante covalente, no caso, o silício; um isolante atômico, o argônio sólido; e o vácuo.

mas que podem ser chamados de isolante, por compartilharem essa propriedade: um isolante covalente, no caso, o silício Si; um isolante atômico, o argônio sólido; e o vácuo.

No caso do silício, todos os elétrons participam das ligações químicas entre os átomos e, conseqüentemente, não há elétrons livres. Para que haja condução, é necessário fornecer

energia de maneira a quebrar algumas dessas ligações químicas. Dizemos que há um *gap* de energia, que, no caso do Si, é de cerca de 1 eV (equivalente a cerca de 10^4 K).

Já no argônio sólido, em se tratando de um átomo de gás inerte, todos os elétrons de valência, no estado fundamental, estarão no nível 3, bastante ligados ao átomo, e, para que haja condução, é necessário promover esses elétrons a um nível mais externo. Novamente, dizemos que há um *gap*, neste caso, de cerca de 10 eV (equivalente a cerca de 10^5 K).

Finalmente, temos o caso do vácuo. Na Mecânica Quântica, o vácuo não é, exatamente, a ausência de matéria. Na realidade, pode-se considerar o vácuo como contendo uma quantidade enorme de partículas e suas respectivas antipartículas, elétrons e pósitrons, por exemplo. Sabemos que, ao colocarmos partículas frente a suas antipartículas, elas se aniquilarão e somente teremos radiação. Dirac explicou esse fato partindo da equação relativística para a energia – equação 1.30:

$$E^2 = (pc)^2 + (mc^2)^2 \quad (1.30)$$

resolvendo a equação para a energia E , obtemos duas soluções possíveis – equação 1.31:

$$E = \pm \sqrt{(pc)^2 + (mc^2)^2} \quad (1.31)$$

Ou seja, há, na realidade, dois “universos”, um com energia positiva – os elétrons – e um com energia negativa – os pósitrons – separados por um *gap* de $2m_e c^2 \sim 10^6$ eV (cerca de 10^{10} K), de maneira que, se fornecermos essa energia (geralmente, fazendo incidir radiação gama), ocorre o fenômeno conhecido como criação de pares elétron-pósitron.

Outro aspecto a se destacar é que, do ponto de vista energético, não há diferença entre um isolante e um semicondutor. A diferença entre eles está na magnitude do *gap*, que, para um material dito isolante é maior que para um material dito semicondutor.

Genericamente falando, todos os isolantes convencionais são topologicamente equivalentes entre si e, também, topologicamente equivalentes ao vácuo, ou seja, trata-se de fases em

que certas propriedades fundamentais são invariantes sob pequenas modificações nos parâmetros do material e não mudam a menos que o sistema passe por uma transição de fase quântica¹⁹.

1.2.2 Efeito Hall quântico inteiro

O efeito Hall quântico foi previsto em 1975, por Ando, Matsumoto e Uemura²⁰. Em 1980 Klaus von Klitzing et al.²¹ descobriram que a condutividade Hall era quantizada, e, além disso, que essa quantização era incrivelmente precisa, sendo possível, atualmente, ser medida com uma precisão de uma parte em um bilhão do valor do quantum de resistência, dado por h/e^2 , o que permitiu a definição de um novo padrão prático de resistência elétrica, baseado na chamada constante de von Klitzing $R_k = h/e^2 = 25812.807557(18) \Omega$. Klitzing descobriu que a resistência Hall, medida como esquematizado na figura 1.14, não varia de

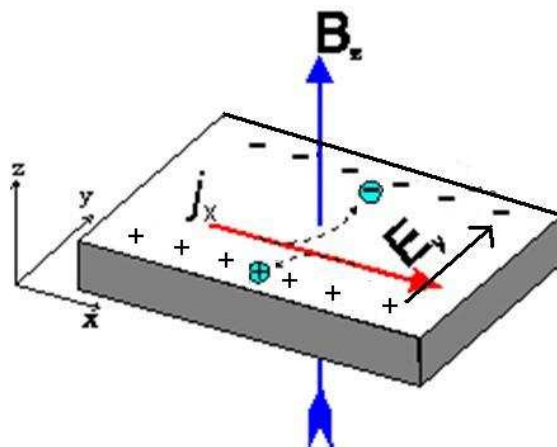


Figura 1.14: Método empregado para medir efeito Hall, que consiste na aplicação de corrente em uma amostra, na presença de campo magnético. Devido à força de Lorentz, há um movimento lateral das cargas positivas e negativas, o que origina um campo elétrico que se opõe ao movimento lateral já citado e faz com que as cargas atinjam um estado de equilíbrio de forças. Nessa situação, é possível medir uma diferença de potencial transversal, que evidencia o efeito Hall.

maneira linear, mas em saltos, ou platôs, diferentemente do que até aquele momento se sabia. Os passos ocorrem em valores da resistência que não dependem das propriedades do material, mas são dados por uma combinação de constantes físicas fundamentais divididas por um inteiro. Dizemos que a resistência é quantizada. Nos platôs da condutividade Hall, a

resistência longitudinal se anula – figura 1.15. Por esta descoberta, chamada de efeito Hall quântico inteiro, von Klitzing recebeu o prêmio Nobel em 1985⁴.

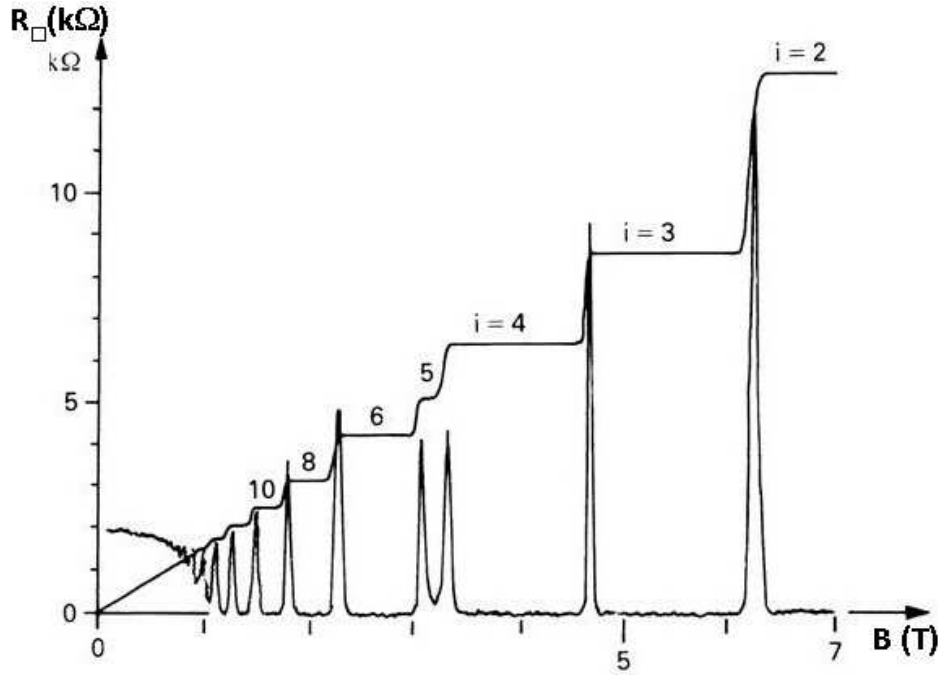


Figura 1.15: A resistência Hall varia aos saltos. A altura dos saltos é dada pela constante física h/e^2 (aproximadamente $25 k\Omega$) dividida por um inteiro i . A figura mostra saltos para $i = 2, 3, 4, 5, 6, 8$ e 10 . Fonte: referência 22.

A ocorrência de efeito Hall quântico está relacionada aos chamados níveis de Landau. Consideremos o movimento de um elétron em um campo magnético constante. Substituindo o operador momento linear $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ por $-i\hbar\nabla - \frac{e}{c}\mathbf{A}$, com \mathbf{A} o vetor potencial, definido de forma que $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, e na ausência de outros tipos de potenciais escalares, escrevemos o hamiltoniano do sistema da seguinte forma:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar\nabla - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 \quad (1.32)$$

Não incluímos o termo devido ao spin, $-2\beta\mathbf{s} \cdot \mathbf{H}$, porque ele resulta, somente, num deslocamento dos níveis por uma constante aditiva, dada por $\pm\beta H$. Supomos que o campo seja paralelo ao eixo z e tomamos o vetor potencial como sendo $\mathbf{A} = Hx\hat{\mathbf{j}}$. A equação de Schrödinger pode, então, ser escrita como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} - \frac{e}{c} Hx \right)^2 \psi - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \mathcal{E} \psi \quad (1.33)$$

Dado que esta equação somente inclui a coordenada x , buscamos por uma solução do tipo $\psi(x, y, z) = e^{ip_y y/\hbar} e^{ip_z z/\hbar} \psi(x)$ e encontramos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2m} \left(p_y - \frac{e}{c} Hx \right)^2 \psi(x) + \frac{p_z^2}{2m} \psi(x) = \mathcal{E} \psi(x) \quad (1.34)$$

ou, ainda:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{e^2 H^2}{2mc^2} \left(x - \frac{p_y c}{eH} \right)^2 \psi(x) = \left(\mathcal{E} - \frac{p_z^2}{2m} \right) \psi(x) \quad (1.35)$$

A equação 1.35 possui a mesma forma da equação de Schrödinger para um oscilador harmônico unidimensional:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} - \frac{1}{2} kx^2 \psi = E \psi \quad (1.36)$$

Os autovalores desta última equação são:

$$E = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (1.37)$$

com $\omega = (k/m)^{1/2}$. Comparando as equações 1.36 e 1.35, vemos que elas são idênticas, se deslocarmos o ponto de equilíbrio do oscilador de uma distância $\frac{p_y c}{eH}$ da origem. O papel de ω , aqui, é desempenhado pela quantidade eH/mc , a chamada frequência ciclotrônica, e $\mathcal{E} = \frac{p_z^2}{2m}$ desempenha o papel da energia do oscilador. Assim:

$$\mathcal{E} = \frac{p_z^2}{2m} + \beta H (2n + 1) \quad (1.38)$$

com $\beta = e\hbar/2mc$. Estes são os chamados níveis de Landau¹².

Assim, em vez da dependência contínua de \mathcal{E} em relação a p_y e p_x , obtemos níveis de energia discretos, ilustrados na figura 1.16. Na realidade, o espectro, mesmo antes da apli-

cação de campo magnético, é discreto, devido à forma do potencial da rede cristalina do material. Essa discreteza, entretanto, é muito menor que a resultante da quantização de Landau, de forma que será desprezada. Uma vez que a separação entre cada nível de Landau é

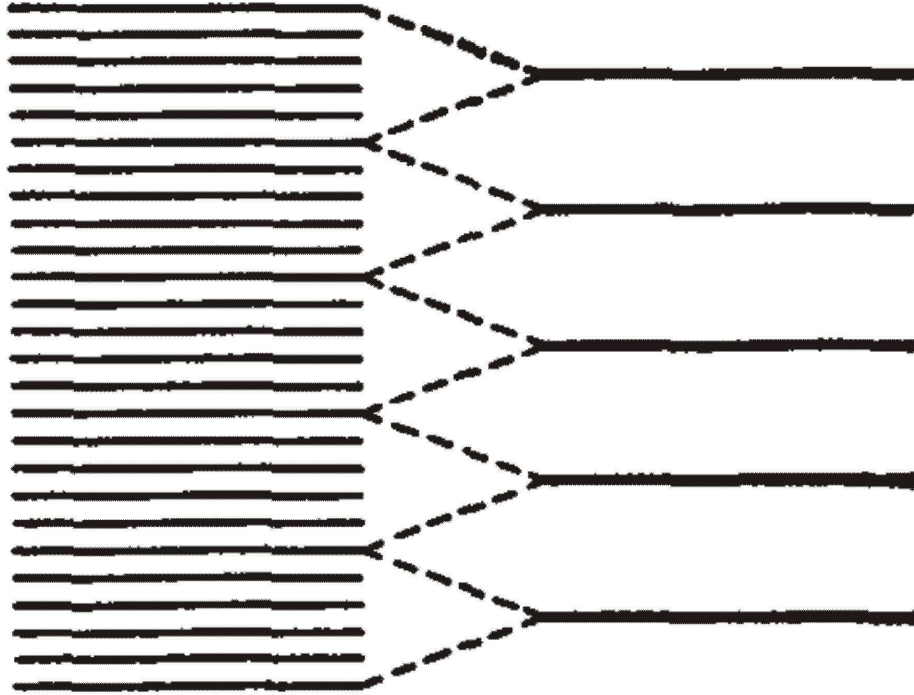


Figura 1.16: Esquema da transformação de níveis contínuos (à esquerda) para níveis discretos (à direita), mediante aplicação de campo magnético, resultante da quantização de Landau – fonte: referência 12.

proporcional a H , cada nível, na realidade, é resultado do colapso de um conjunto de níveis de um certo intervalo do espectro contínuo proporcional a H . Assim, os níveis de Landau são altamente degenerados e a degenerescência é proporcional a H e é dada por:

$$\text{Degenerescência} = \frac{2e}{hc} H L^2 \quad (1.39)$$

para um certo valor de n e de p_z e L são as dimensões de uma caixa cúbica com os lados paralelos aos eixos x , y e z ²³.

Uma consequência da quantização de Landau é a quantização, também, da densidade de estados²⁴, esquematizada na figura 1.17, que tem profundas consequências sobre determina-

das propriedades do material: os efeitos de Haas-van Alphen, Shubnikov-de Haas e o efeito Hall quântico, por exemplo, são resultado dessa alteração na densidade de estados^{12,24}.

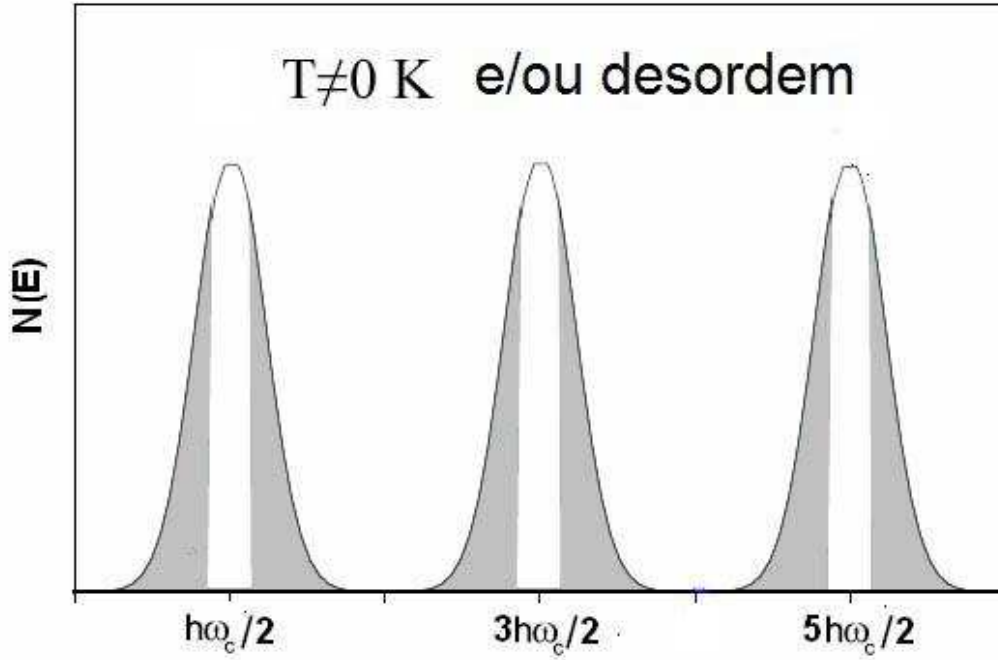


Figura 1.17: Esquema da densidade de estados resultante da quantização de Landau.

Na realidade, na teoria que apresentamos, estamos considerando elétrons livres; para um cristal, devem ser feitas algumas modificações na teoria (vide, por exemplo, a referência 24). Entretanto, a fenomenologia é, essencialmente, a mesma.

Mas, como explicar o efeito Hall quântico a partir dessa teoria?

Os defeitos estruturais e a temperatura não nula alargam os níveis de Landau, como mostrado na figura 1.18. Os chamados estados localizados (figura 1.18) não conduzem, ao passo que os estados estendidos conduzem (figura 1.18). Se variamos o campo magnético (ou a densidade de portadores n_s , mediante uma voltagem de *gate*) movimentamos o nível de Fermi E_F em relação aos níveis de Landau. Se E_F estiver entre níveis de Landau, a ocupação dos estados estendidos não muda e a resistência Hall também não muda e temos o platô Hall. Nessa mesma situação, não há estados para dissipação e temos resistência longitudinal nula. Além disso, sabe-se que, em sistemas 2D, os tensores resistência R e condutância G são dados por $V_i = \sum R_{ij}I_j$ e $I_i = \sum G_{ij}V_j$. Sabe-se, também, que a matriz G é a inversa de R .

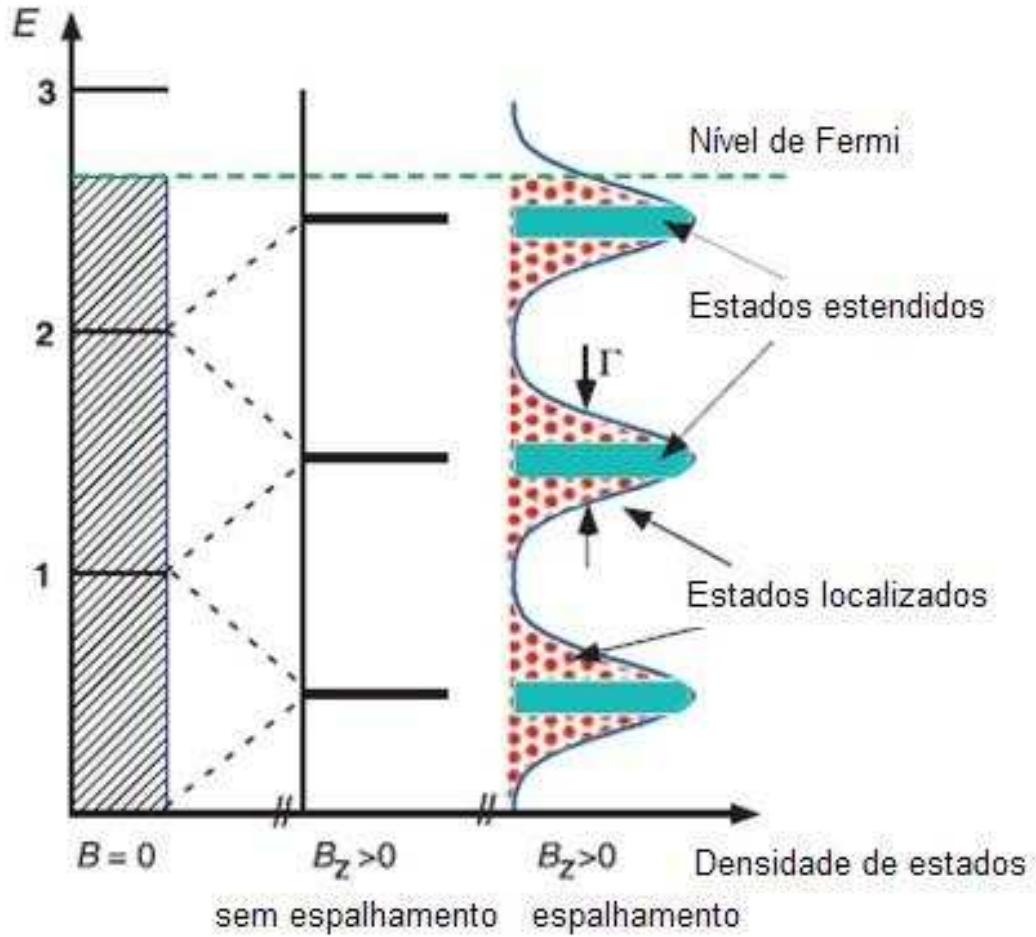


Figura 1.18: Quantização de Landau de um gás bidimensional sem spins. O contínuo de estados que existe em campo zero (à esquerda) se torna quantizado em níveis de Landau quando se aplica um campo magnético suficientemente alto. Quando há desordem ou temperatura não nula, os níveis de Landau se alargam em estados localizados e estendidos (à direita). A região dos estados localizados é chamada de *gap* de mobilidade – fonte: referência 25.

Tem-se, então, para a resistência longitudinal $R_{11} = V_1/I_1$, com $I_2 = 0$ e, para a condutância longitudinal $G_{11} = I_1/V_1$, com $V_2 = 0$. Dessa maneira, vemos que $R_{xx} = G_{yy}/\det G$, com $\det G$ sendo o determinante da matriz G . Assim, é possível que tanto R_{xx} quanto G_{xx} sejam simultaneamente zero, desde que G_{xy} e R_{xy} não sejam nulos. Em outras palavras, temos um sistema isolante no volume, mas com resistência longitudinal nula na superfície.

1.2.3 Isolantes topológicos

Definição de isolante topológico

Um isolante topológico é um material isolante no volume, mas que possui um par de estados metálicos superficiais se propagando em sentidos contrários, permitindo o movimento de cargas elétricas na sua superfície, **na ausência de campo magnético aplicado**, ou seja, com simetria de reversão temporal. Uma consequência particular da simetria de reversão temporal é que ambos os estados possuem a mesma velocidade de grupo. Esses estados metálicos são análogos aos estados de borda que caracterizam um material com efeito spin Hall quântico, ou seja, um sistema em que há fluxo superficial de corrente de spin, devido à interação spin-órbita, sem quebra da simetria de reversão temporal (figura 1.19), que atua de maneira matematicamente similar à da força de Lorentz no hamiltoniano do sistema. Esses estados de

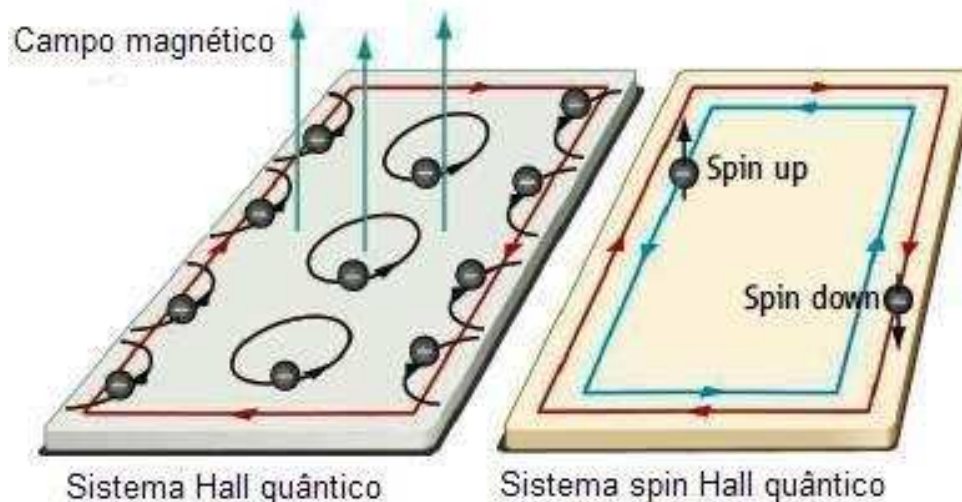


Figura 1.19: Num sistema com efeito Hall quântico, o campo magnético aplicado faz com que os elétrons se desloquem segundo as órbitas mostradas à esquerda, próximo à superfície, originando um fluxo de cargas em torno da borda do material. Já num sistema com efeito spin Hall quântico (à direita), não é necessário campo magnético para provocar o movimento de spins *up* e *down* em sentido oposto, em canais localizados em estados superficiais – fonte: referência 26.

borda são protegidos exatamente por essa simetria de reversão temporal (degenerescência de Kramers). Esses estados independem da desordem, uma vez que não há estados disponíveis para *backscattering*. Intuitivamente, um isolante topológico é um sistema com efeito Hall

quântico inteiro que ocorre sem quebra da simetria de reversão temporal²⁷.

Origem da existência dos isolantes topológicos

A maneira convencional de analisar as fases/estados na matéria condensada é feita em termos da quebra ou aumento nas simetrias, como, por exemplo, cristais com simetria translacional e rotacional ou materiais ferromagnéticos com quebra da simetria rotacional ou de reversão temporal. Entretanto, depois da descoberta do efeito Hall quântico, a descrição passou a ser feita não somente em relação à quebra de simetria mas, também, em termos de outro tipo de ordem, chamado de ordem topológica. Por exemplo, a descrição convencional afirma que o efeito Hall quântico em um gás de elétrons 2D ocorre mediante a aplicação de campo magnético, que quebra a simetria de reversão temporal do sistema, mas pode, também, ser compreendido de uma maneira topológica. No efeito Hall quântico observa-se condutividade quantizada:

$$\sigma_{xy} = n \frac{e^2}{h} \quad (1.40)$$

Thouless, Kohmoto, Nightingale e den Nijs (TKNN)²⁸ identificaram este número inteiro n como representando o número de funções de onda de Bloch em uma zona de Brillouin magnética, ou seja, uma célula unitária efetiva em uma rede cristalina sujeita a um campo magnético²⁷. A periodicidade do Hamiltoniano de um cristal será topologicamente equivalente a um toro, se for possível deformar o primeiro continuamente no segundo sem fechar o *gap* nas bandas de energia. Dessa forma, eles apresentam o mesmo invariante topológico, denotado por n e chamado de número de Chern.

Há, entretanto, no efeito spin Hall quântico, dois números de Chern n_{\uparrow} e n_{\downarrow} , relacionados às duas orientações possíveis para os spins, tal que $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow} = 0$, devido à presença da simetria de reversão temporal, enquanto a condutividade Hall para spins será finita e quantizada, dado que $n_{\uparrow} - n_{\downarrow} \neq 0$, ou seja, há conservação de S_z , a orientação dos spins na direção z . Essa conservação de spins pode ser perturbada na presença de outras interações ou de

desordem e, conseqüentemente, a quantização Hall também pode ser modificada, mas a ordem topológica não será alterada, dado que, pelo teorema de Kramers para partículas com spin $1/2$, os estados de borda são protegidos^{27,29,30}. As bandas de energia em um sistema de férmions invariante por reversão temporal ocorrem sempre aos pares, devido à degenerescência de Kramers. Shen et al.³¹ mostraram, partindo de um hamiltoniano de Dirac modificado (equação 1.41):

$$\mathcal{H} = v\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\alpha} + (mv^2 - Bp^2)\beta \quad (1.41)$$

que, para um B fixo, há uma transição topológica de fase quântica de um sistema topologicamente trivial para um não trivial se o sinal da massa m muda³¹. As soluções obtidas, localizadas próximas à fronteira entre ambas as bandas são os estados que caracterizam um isolante topológico. Na ausência do termo Bp^2 obtemos o hamiltoniano de Dirac convencional.

A presença de estados de borda topologicamente protegidos mesmo quando o invariante TKNN n é nulo faz a distinção deste tipo de sistema em relação a um isolante ordinário e sugere a existência de outro tipo de invariante topológico, denominado ordem topológica Z_2 . Este invariante topológico pode assumir dois valores: $\nu = 0$ e $\nu = 1$, indicando um isolante trivial e um isolante topológico, respectivamente.

Um exemplo de material que apresenta tais propriedades em duas dimensões é o HgTe. Trata-se de um semicondutor com características tanto do grupo II quanto do grupo VI da tabela periódica. Na maioria dos materiais com essa propriedade, a banda de condução é devida aos estados s do grupo II e a banda de valência, por sua vez, aos estados p do grupo VI. No HgTe, ocorre o inverso, ou seja a estrutura eletrônica é invertida. Utilizando *molecular beam epitaxy*, foram preparados³² poços quânticos entre barreiras de (Hg,Cd)Te. Foi observado que, se o poço é largo, a estrutura eletrônica permanece invertida. Para poços pequenos, entretanto, a estrutura eletrônica deixa de ser invertida. Observa-se experimentalmente que a amostra possui condutância finita mesmo se o nível de Fermi estiver dentro do *gap*, ou seja,

mesmo que a amostra esteja no estado isolante, existe condução, o que é a assinatura do estado spin Hall quântico. Detecta-se esse estado medindo-se um platô de condutância residual modulando a voltagem *gate* – vide figura 1.20. Além disso, a condutância é independente da largura da amostra, uma vez que a corrente flui pelas bordas.

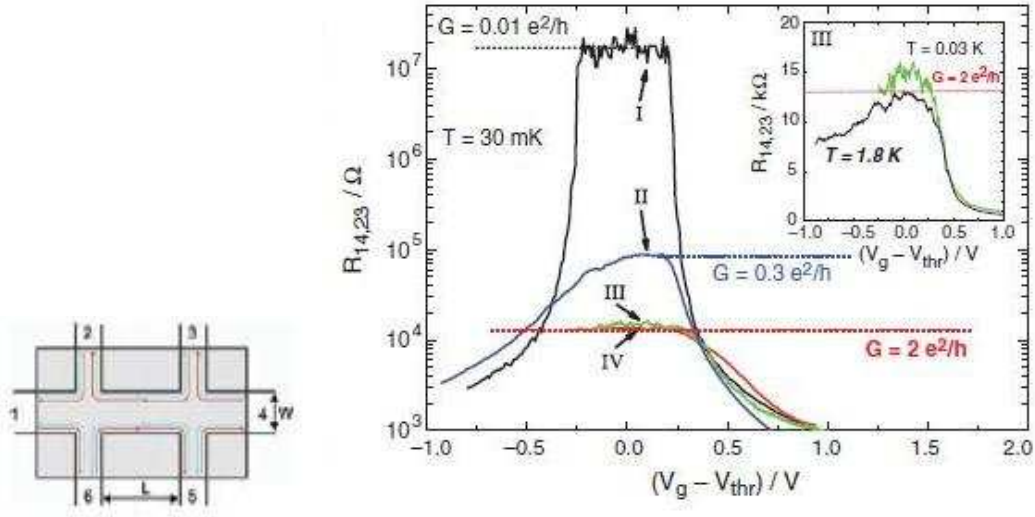


Figura 1.20: À esquerda: esquema da configuração utilizada para as medidas. À direita: a resistência longitudinal medida com quatro terminais, $R_{14,23}$, para vários poços quânticos, com estruturas normais ($d = 5.5$ nm) (I) e invertidas ($d = 7.3$ nm) (II, III e IV), em função da voltagem *gate*, medida para campo magnético zero, em $T = 30$ mK. As dimensões dos dispositivos são $(20.0 \times 13.3 \mu\text{m}^2)$ para os dispositivos I e II, $(1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2)$ para o dispositivo III, e $(1.0 \times 0.5 \mu\text{m}^2)$ para o dispositivo IV. O *inset* mostra $R_{14,23}$ em função da voltagem *gate* V_g de duas amostras do mesmo *wafer*, com as mesmas dimensões do dispositivo III, medida em 30 mK (verde) e em 1.8 K (preto), em escala linear. A amostra I apresenta comportamento isolante, enquanto III e IV apresentam transporte quantizado associado aos estados de borda. Fonte: referências 19,32.

Isolantes topológicos em 3D

Dado que não há efeito Hall quântico em 3D, a única maneira de obter um isolante topológico 3D deveria ser por meio de camadas 2D de um material com tal propriedade. Entretanto, Moore e Balents²⁷ mostraram que, em 3D, há quatro invariantes por par de bandas. Assim, como há dois possíveis valores para cada invariante, há um total de $2^4 = 16$ classes de isolantes topológicos possíveis e o invariante Z_2 pode ser escrito como $v_0; v_1, v_2, v_3$. Um isolante topológico 3D formado por camadas 2D ($v_0 = 0$) é chamado de isolante topológico fraco,

uma vez que a presença de desordem pode localizar os estados de superfície e o isolante se torna equivalente a um isolante convencional. Entretanto, se $v_0 = 1$, tem-se o chamado isolante topológico forte, que consiste num cone de Dirac[†] com degenerescência de Kramers no ponto de Dirac[‡]. A superfície de um isolante topológico forte forma um metal topológico 2D (sistema com estados superficiais, mas com volume condutor) com número ímpar de pontos de Dirac.

Alguns exemplos de isolantes topológicos em 3D são o Bi_2Se_3 ³³, o Bi_2Te_3 ³⁴ e o Sb_2Te_3 ³⁵. O Bi e o $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, além do Sb, também possuem propriedades topologicamente não triviais. Falaremos sobre eles na seção 2.4.

Isolantes topológicos na presença de campo magnético

Dado que um isolante topológico é um sistema em que não há quebra da simetria de reversão temporal, espera-se, em princípio, que a aplicação de um campo magnético externo destrua o efeito. Entretanto, foi mostrado³⁶ que, na presença de forte campo magnético, tais estados podem permanecer, mas adquirem velocidade de grupo diferente. Em particular, dentro do *gap*, um dos estados superficiais se funde com o nível de Landau volumétrico mais baixo, enquanto o outro continua se propagando normalmente. Devido à velocidade de grupo drasticamente diferente dos dois estados, a condutância longitudinal é muito sensível ao *backscattering*. Os autores encontraram que, na presença de *backscattering*, a condutância longitudinal diminui rapidamente em função tanto da energia de Fermi quanto do campo magnético e se comporta segundo uma lei de potências dependente do campo magnético segundo B^{-2N} , determinada pelo número de centros de *backscattering* na superfície. Isto sugere uma maneira simples de detectar tais efeitos em dispositivos spin Hall quânticos balísticos usando medidas simples de magnetorresistência.

[†]Sistema em que não há dispersão quadrática, como usual, mas, sim, linear, como para fótons. Para mais detalhes, vide a seção 2.2.

[‡]O ponto de Dirac é o ponto em que a energia do sistema com dispersão linear se anula. Novamente, para mais detalhes, vide a seção 2.2.

1.2.4 Relação entre os estados isolante topológico e supercondutividade

É possível transformar um isolante topológico em supercondutor. Hor et al, por exemplo³⁷, realizaram uma intercalação de cobre em Bi_2Se_3 , conforme esquematizado na figura 1.21, o que resultou no aumento da densidade de portadores e na indução de supercondutividade com $T_C = 3.8$ K.

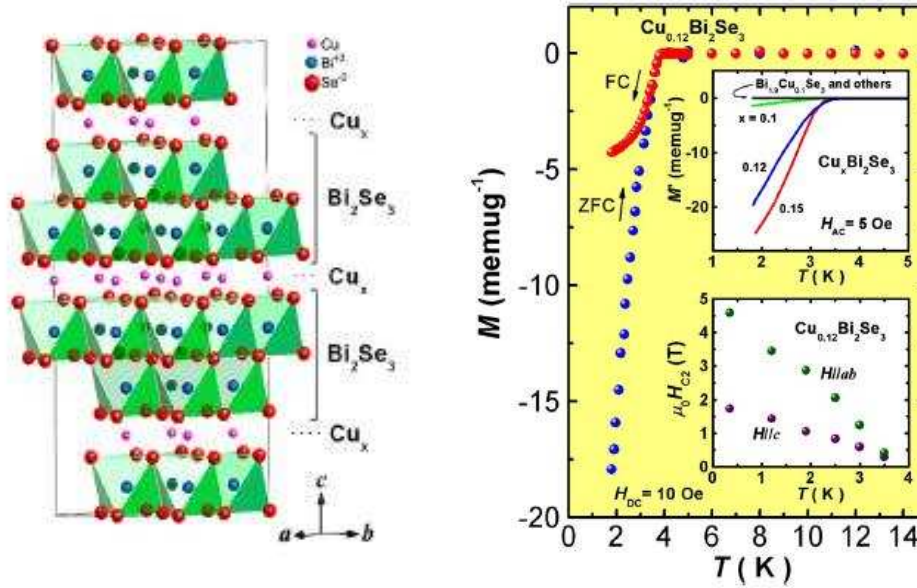


Figura 1.21: Esquema da intercalação de Cu no Bi_2Se_3 (à esquerda) e curva da magnetização em função da temperatura, mostrando a transição que ocorre em 3.8 K (à direita) – fonte: referência 37.

Dado que os isolantes topológicos podem ser transformados em supercondutores, deve ser possível criar uma interface de alta qualidade entre um supercondutor e um isolante topológico, uma vez que ambos apresentam propriedades estruturais quase iguais. Surge, então, a seguinte questão: esse estado supercondutor apresentaria estados superficiais sem *gap*? Em caso positivo, podem surgir, mediante dopagem com impurezas magnéticas abaixo da superfície, interessantes propriedades, como magnetoeletricidade. Se doparmos, também, o volume, as excitações coletivas se acoplam com a luz e conduzem a propriedades eletro-ópticas na região do infravermelho próximo³⁸.

Além disso, quando um isolante topológico e um supercondutor convencional são colocados em contato, na interface entre eles há um rearranjo dos modos superficiais. Na região

abaixo do *core* de um vórtice no supercondutor, os modos superficiais sem *gap* de um isolante topológico podem se combinar para formar os chamados férmions de Majorana, uma excitação coletiva que é sua própria antipartícula e que é a base para algumas propostas de implementação de computação tolerante a erros³⁸ e em computação quântica³⁹. Os férmions de Majorana existem como estados superficiais na junção entre um supercondutor e um isolante ferromagnético depositado sobre um isolante topológico. Falaremos mais sobre os férmions de Majorana a seguir.

Férmions de Majorana

É sabido que, na teoria quântica, partículas carregadas possuem carga elétrica oposta à de sua antipartícula, o que resulta da presença de números complexos na equação de Dirac. Partículas com spin inteiro e sem carga, como é o caso do fóton, com spin 1, entretanto, são iguais à sua antipartícula. Entretanto, Ettore Majorana, aluno de Enrico Fermi, descobriu que uma simples modificação na equação de Dirac poderia ser feita, permitindo usar somente números reais, o que possibilitaria que partículas de spin 1/2 também fossem suas próprias antipartículas. Essas partículas são os férmions de Majorana, responsáveis por fenômenos cruciais em temas como supersimetria, matéria escura, matéria condensada e em computação quântica topológica⁴⁰.

Férmions de Majorana em isolantes topológicos

Na interface entre um isolante topológico e um supercondutor *s-wave*, devido ao efeito de proximidade, pode haver tunelamento de pares de Cooper do supercondutor para a interface, induzindo um *gap* supercondutor nos estados de superfície. Esse estado supercondutor 2D é diferente de um supercondutor ordinário, porque os estados de superfície não são degenerados no spin e contêm, somente, metade dos graus de liberdade de um metal normal. Por exemplo, a teoria mostra que, se as fases de três supercondutores que se encontram em uma trijunção se arranjam de maneira que $(\phi_1, \phi_2, \phi_3) = (0, 2\pi/3, 4\pi/3)$, como mostrado na figura 1.22,

temos um vórtice simulado e um modo de energia zero está ligado à junção. Se as fases

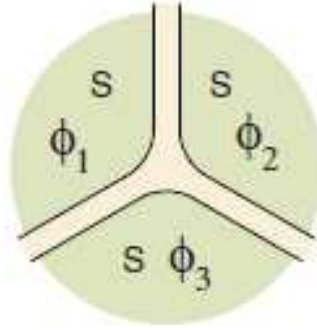


Figura 1.22: Uma trijunção em um isolante topológico. Modos de Majorana na junção podem ser controlados ajustando as fases $\phi_{1,2,3}$ – fonte: referência 19.

mudam, o modo de energia zero não desaparece, a menos que o *gap* de energia em uma das três junções se anule. Isto ocorre quando a diferença de fase na junção é π . Nesta situação, o estado ligado de Majorana se move para a outra extremidade da junção linear. Combinando essas trijunções em circuitos conectados por junções lineares permite implementar o chamado protocolo *create-braid-measure*, que consiste na criação de um par de vórtices no estado fundamental, sem excitações de quase-partículas extras, seguido do rearranjo adiabático dos vórtices, que significa realizar uma operação quântica e, finalmente, a medida do estado quântico final do sistema¹⁹. Nesta situação que estamos discutindo, o estado de dois modos de Majorana pode ser avaliado pela medida da supercorrente através da junção. Para mais detalhes, vide a referência 40.

Ioselevich e Feigel'man propuseram um método para detecção de estados de Majorana em isolante topológicos⁴¹. Os autores consideraram um estreito canal que atravessasse um isolante topológico com ambas as faces cobertas por um supercondutor *s-wave*. Na presença de um vórtice nesse canal teremos, essencialmente, um nanofio balístico conectando as superfícies supercondutoras, com um par de estados de Majorana nele. Com base em uma série de cálculos, os autores provaram que a energia desses estados de Majorana possui uma dependência periódica de 4π em relação à diferença de fase ϕ entre as superfícies. Podemos compreender isto da seguinte maneira: consideremos, primeiramente, o sistema da figura 1.23, sem o

canal, mas com dois vórtices pontuais, um em cada filme supercondutor. Cada um deles con-

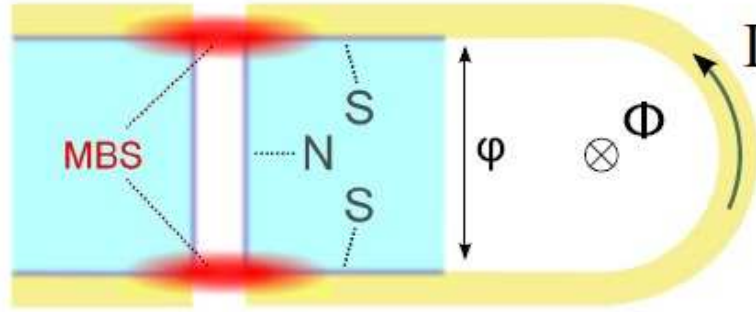


Figura 1.23: Esquema do sistema estudado por Ioselevich e Feigel'man⁴¹: um isolante topológico com as duas faces cobertas por um supercondutor. Abre-se um canal entre eles que contenha um vórtice e isso forma uma junção supercondutor-normal-supercondutor entre as superfícies, resultando em um circuito fechado entre ambas e resultando no fluxo de supercorrente pelo canal – fonte: referência 41.

tém um único estado de Majorana. Dada a espessura finita do sistema, esses dois estados de Majorana $\chi_{1,2}$ se hibridizam em um único férmion complexo $\psi = \chi_1 + i\chi_2$. A energia $e_0(\varphi)$ desse modo fermiônico é proporcional, em geral, à amplitude do tunelamento entre ambas as superfícies. Entretanto, se a diferença de fase entre ambas as superfícies for π , a amplitude de tunelamento se anula, devido à interferência destrutiva. Agora, abrimos o canal cilíndrico. Disto resulta um enorme aumento da hibridização entre as duas superfícies e, devido à degenerescência de Kramers, tem-se um número par de modos condutores. Consequentemente, a transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado do sistema tem um período 2π da variação de φ , ou seja, temos uma componente anômala da corrente Josephson, que é ímpar sob um deslocamento de 2π , ou, ainda, que tem período 4π .

Maier et al.⁴², por outro lado, apresentaram medidas de transporte em junções Josephson preparadas com HgTe, usando Nb como supercondutor, como mostrado na figura 1.24. Embora as interfaces entre Nd e HgTe tenham uma baixa transparência, foi observado uma forte anomalia em *bias* zero em medidas de resistência diferencial. Esta anomalia se origina da supercondutividade induzida por proximidade nos estados superficiais do HgTe. Nas junções mais transparentes, observou-se oscilações periódicas da resistência diferencial em função de um campo magnético aplicado, correspondente a um padrão tipo Fraunhofer. Segundo

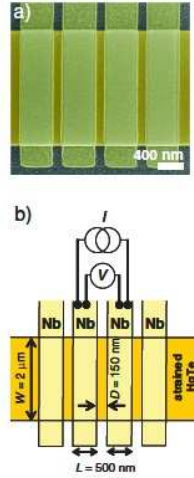


Figura 1.24: (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra de HgTe em forma de tira contactada por quatro fios de Nb. (b) Representação esquemática de três junções Nb-HgTe-Nb – fonte: referência 42

os autores, isso prova que um precursor do efeito Josephson ocorre nos estados superficiais topológicos do HgTe. Isso fica claro na figura 1.25, em que se nota que a anomalia de *bias* zero aparece para $|V| \lesssim 100 \mu\text{V}$ e $|B| \lesssim 10 \text{ mT}$ e tem origem no efeito de proximidade devido ao efeito de proximidade supercondutor. Esse estado de *bias* zero pode ser associado a um estado de Majorana, que é um estado que ocorre em energia zero.

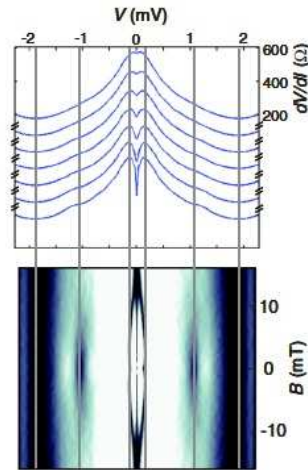


Figura 1.25: Superior: dV/dI versus V para baixos campos magnéticos (de cima para baixo: 12.2, 10.2, 8.3, 6.4, 4.5, 2.6 e 0.6 mT); as curvas foram deslocadas em relação à curva do topo para melhor visualização. Inferior: gráfico colorido de $|d/dV(dV/dI)|$ versus V e B – fonte: referência 42.

Outro resultado semelhante foi obtido por Koren et al.⁴³ que prepararam contatos pon-

tuais em filmes dos isolantes topológicos $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ e Bi_2Se_3 e observaram um acentuado máximo para medidas de condutância em *bias* zero, sugerindo estados de energia zero, que podem ser atribuídos a férmions de Majorana. Os autores associaram essas observações à supercondutividade induzida localmente por proximidade em filmes com pequena quantidade de inclusões de Bi ou segregação para a superfície. Mostramos, como exemplo, um dos gráficos obtidos por eles – figura 1.26.

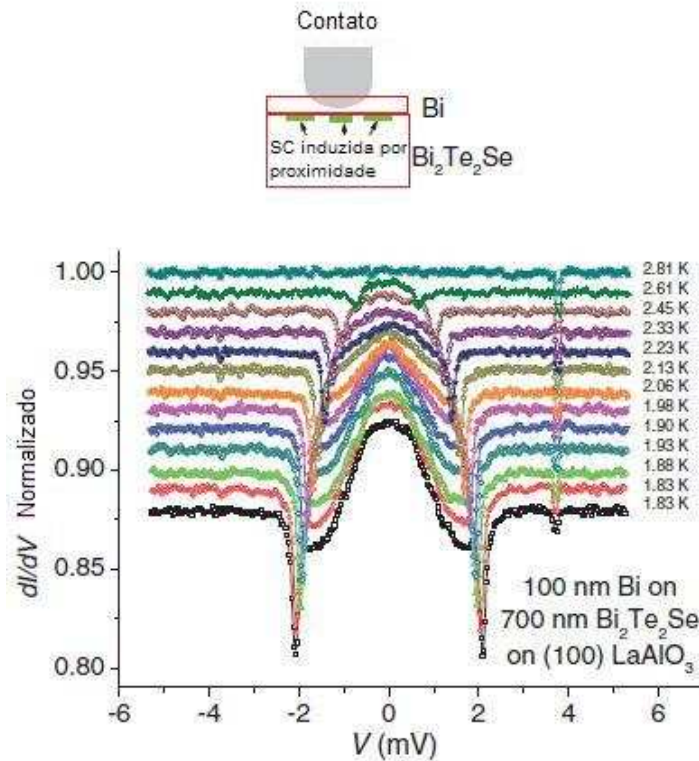


Figura 1.26: Espectro normalizado de condutância de uma junção de contato pontual para várias temperaturas, deslocados verticalmente para melhor visualização. O *inset* mostra um desenho esquemático da configuração utilizada no experimento, mostrando as ilhas supercondutoras induzidas por proximidade próximas à interface entre o Bi e o $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ – fonte: referência 43.

Referências - capítulo 1

- [1] H. K. Onnes. *Commun. Phys. Lab.*, 12:120, 1911.
- [2] M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity*. McGraw-Hill, Inc., 1996.

- [3] X. Q. Huang. arXiv:1102.1467.
- [4] Nobel de Física. http://pt.wikipedia.org/wiki/Nobel_de_Física.
- [5] V. Z. Kresin and S. A. Wolf. *Fundamentals of Superconductivity*. Plenum Press, New York and London, 1990.
- [6] I. Giaever. *Phys. Rev. Lett.*, 5:147, 1960.
- [7] A. A. Abrikosov and L. P. Gor'kov. *Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz.*, 39:1781, 1960.
- [8] V. L. Ginzburg and L. D. Landau. *Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz.*, 20:1064, 1950.
- [9] Lev Davidovich Landau. <http://br.geocities.com/saladefisica9/biografias/landau.htm>.
- [10] Phase transition. http://en.wikipedia.org/wiki/Phase_transition.
- [11] John David Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley and Sons, Inc., third edition, 2001.
- [12] A. A. Abrikosov. *Fundamentals of the Theory of Metals*. Elsevier Science Publishers, 1988.
- [13] P. A. Tipler. *Física*, volume 2. LTC - Livros Técnicos e Científicos.
- [14] R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands. *The Feynman Lectures on Physics*, volume 3. Addison-Wesley Publishing Company, 1963.
- [15] I. Kulik and I. Yanson. *The Josephson Effect in Superconductive Tunneling Structures*. Israel Program for Scientific Translations, 1972.
- [16] Josephson energy. http://en.wikipedia.org/wiki/Josephson_energy.
- [17] I. Bozovic, G. Logvenov, M. A. J. Verhoeven, P. Caputo, E. Goldobin, and M. R. Beasley. *Physical Review Letters*, 93:157002, 2004.

- [18] Gonzalo Alvarez, Matthias Mayr, Adriana Moreo, and Elbio Dagotto. *Physical Review B*, 71:014514, 2005.
- [19] M. Z. Hasan and C. L. Kane. *Rev. Mod. Physics*, 82:3045, 2010.
- [20] Tsuneya Ando, Yukio Matsumoto, and Yasutada Uemura. *Journal of the Physical Society of Japan*, 39:279, 1975.
- [21] K. v. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper. *Phys. Rev. Lett.*, 45:494, 1980.
- [22] Efeito hall quântico. <http://hermes.ucs.br/ccet/demc/vjbrusam/inst/magnetico.pdf>.
- [23] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [24] R. K. Willardson and A. C. Beer, editors. *Semiconductors and Semimetals*. Academic Press, 1966.
- [25] B. Jeckelmann and B. Jeanneret. *Rep. Prog. Phys.*, 64:1603, 2001.
- [26] Shuichi Murakami. *Phys. Rev. Letters*, 97:236805, 2006.
- [27] J. E. Moore and L. Balents. *Phys. Rev. B*, 75:121306(R), 2007.
- [28] D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale, and M. den Nijs. *Phys. Rev. Lett.*, 49:405, 1982.
- [29] C. L. Kane and E. J. Mele. *Phys. Rev. Letters*, 95:226801, 2005.
- [30] B. Andrei Bernevig and Shou-Cheng Zhang. *Phys. Rev. Letters*, 96:106802, 2006.
- [31] Shun-Qing Shen, Wen-Yu Shan, and Hai-Zhou Lu. arXiv:1009.5502.
- [32] Markus König, Steffen Wiedmann, Christoph Brüne, Andreas Roth, Hartmut Buhmann, Laurens W. Molenkamp, Xiao-Liang Qi, and Shou-Cheng Zhang. *Science*, 318:766, 2007.

- [33] Xia Y., L. Wray, D. Qian, D. Hsieh, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. arXiv:0812.2078.
- [34] H. J. Noh, H. Koh, S. J. Oh, J. H. Park, H. D. Kim, J. D. Rameau, T. Valla, T. E. Kidd, P. D. Johnson, Y. Hu, and Q. Li. *Europhys. Lett.*, 81:57006, 2008.
- [35] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, F. Meier, J. H. Dil, J. Osterwalder, L. Patthey, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. *Phys. Rev. Lett.*, 103:146401, 2009.
- [36] G. Tkachov and E. M. Hankiewicz. *Physica E*, 44:900, 2012.
- [37] Y. S. Hor, A. J. Williams, J. G. Checkelsky, P. Roushan, J. Seo, Q. Xu, H.W. Zandbergen, A. Yazdani, N. P. Ong, and R. J. Cava. *Phys. Rev. Letters*, 104:057001, 2010.
- [38] Noah Bray-Ali and Stephan Haas. *Physics*, 3:11, 2010.
- [39] Jacob Linder, Yukio Tanaka, Takehito Yokoyama, Asle Sudbø, and Naoto Nagaosa. *Phys. Rev. Letters*, 104:067001, 2010.
- [40] L. Fu and C. L. Kane. *Phys. Rev. Lett.*, 100:096407, 2008.
- [41] P. A. Ioselevich and M. V. Feigel'man. *Phys. Rev. Lett.*, 106:077003, 2011.
- [42] Luis Maier, Jeroen B. Oostinga, Daniel Knott, Christoph Brüne, Pauli Virtanen, Grigory Tkachov, Ewelina M. Hankiewicz, Charles Gould, Hartmut Buhman, and Laurens W. Molenkamp. *Phys. Rev. Lett.*, 109:186806, 2012.
- [43] G. Koren, T. Kirzhner, E. Lahoud, K. B. Chaska, and A. Kanigel. *Phys. Rev. B*, 84:224521, 2011.

Capítulo 2

Bismuto e Antimônio – propriedades físicas relevantes

O bismuto (do alemão *weisse masse*, “massa branca” e, posteriormente, *wismuth* e *bisemutum*)¹ possui número atômico 83, massa atômica de 208.9 ua e pertence ao grupo VA da classificação periódica dos elementos químicos. À temperatura ambiente, o bismuto encontra-se no estado sólido. O bismuto é um elemento químico cujos primeiros registros datam da Idade Média, não como um elemento, mas como uma substância. A existência deste metal foi demonstrada em 1753 pelo francês Claude Geoffroy Junine. O bismuto foi confundido, durante muito tempo, com o estanho e o chumbo, devido à semelhança com os dois elementos. Junine demonstrou, em 1753, que este metal não é o chumbo, porém um novo elemento metálico. O bismuto existe na crosta terrestre na forma nativa, não muito abundante, e na forma de minerais. Os mais importantes minerais do bismuto são a bismutinita e a bismita. Canadá, Bolívia, Japão, México e Peru são os maiores produtores. O bismuto, nos Estados Unidos, é obtido como subproduto do processamento de minerais de cobre, ouro, prata, estanho e, principalmente, do chumbo. O bismuto de grande pureza pode formar diferentes cristais coloridos, mostrados na figura 2.1. Estes cristais são produzidos em laboratório e vendidos aos aficcionados.



Figura 2.1: Cristais de bismuto – fonte: referência 1.

Compostos de bismuto são usados em cosméticos e em procedimentos médicos, em substituição ao chumbo. Alguns usos desse material são:

- ímãs permanentes fortes podem ser feitos com ligas Mn-Bi, denominadas bismanol;
- muitas ligas de bismuto apresentam baixos pontos de fusão e, por isso são usadas para a produção de dispositivos de segurança de detecção de incêndios;
- o bismuto é usado para a produção de ferros maleáveis;
- o bismuto está sendo usado como catalisador para a produção de fibras acrílicas;
- é usado também em termopares;
- em reatores nucleares, é empregado como suporte para combustível U^{235} ou U^{233} ;
- o bismuto é usado, também, em soldas, pois ele e muitas de suas ligas (de estanho e chumbo) apresentam baixos pontos de fusão e se expandem ligeiramente quando solidificados, o que as tornam ideais para este propósito;
- o subnitrato de bismuto é um componente dos esmaltes, produzindo um brilho iridescente.

Recentemente, na década de 1990, foram iniciadas pesquisas no sentido de avaliar a utilização do bismuto, não tóxico, em substituição ao chumbo, tóxico, para a produção de ligas,

que serão usadas em cerâmicas, esmaltes, pesos de anzóis de pescaria, equipamentos de processamento de alimentos e em encanamentos.

Já o antimônio² (do grego *antímonos*, oposto à solidão), também chamado estíbio, é um elemento químico de símbolo Sb de número atômico 51 e de massa atômica igual a 121,8 ua. À temperatura ambiente, o antimônio encontra-se no estado sólido. Apresenta quatro formas alotrópicas. Sua forma estável é um metal de coloração branca azulada. O antimônio negro e o amarelo são formas não metálicas instáveis. O antimônio é empregado principalmente em ligas metálicas e alguns de seus compostos para dar resistência contra o fogo. É também utilizado em pinturas, cerâmicas, esmaltes, vulcanização da borracha e fogos de artifício. Foi descoberto em 1450 por Johann Thölde, alquimista alemão do século XVI. Outras aplicações do antimônio são:

- na indústria de semicondutores, para a construção de diodos, detectores infravermelhos e dispositivos de efeito Hall;
- é usado em ligas com outros metais, como com o chumbo, para aumentar a dureza e resistência mecânica;
- é usado, também, em baterias e acumuladores, em tipos de imprensa, em revestimento de cabos e em rolamentos;
- compostos de antimônio na forma de óxidos, sulfetos, antimoniatos e halogenetos de antimônio são empregados na fabricação de materiais resistentes ao fogo, esmaltes, vidros, pinturas e cerâmicas. O trióxido de antimônio é o mais importante e é usado principalmente como retardante de chama. Estas aplicações como retardantes de chama compreendem a produção de diversos produtos, como roupas, brinquedos, cobertas de assentos, etc.

2.1 Estrutura cristalina do Bi e Sb

Dado que o Bi e o Sb possuem estrutura cristalina igual, apresenta-la-emos, somente, para o Bi.

O bismuto se cristaliza numa estrutura romboédrica típica dos semimetais do grupo V (grupo espacial $R\bar{3}m$, estrutura A7, com estrutura tipo arsênio). Cada átomo possui três vizinhos mais próximos equidistantes, ligeiramente afastados. Isto resulta em bicamadas de átomos perpendiculares à direção romboédrica [111], em que cada átomo está covalentemente ligado a seus três vizinhos mais próximos – figura 2.2a. Quando preparamos ligas $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, os átomos de Sb substituem átomos de Bi, de forma randômica (figura 2.2b) ou ordenada (figura 2.2c). Conforme será mencionado em mais detalhes na seção 2.4, essas bi-

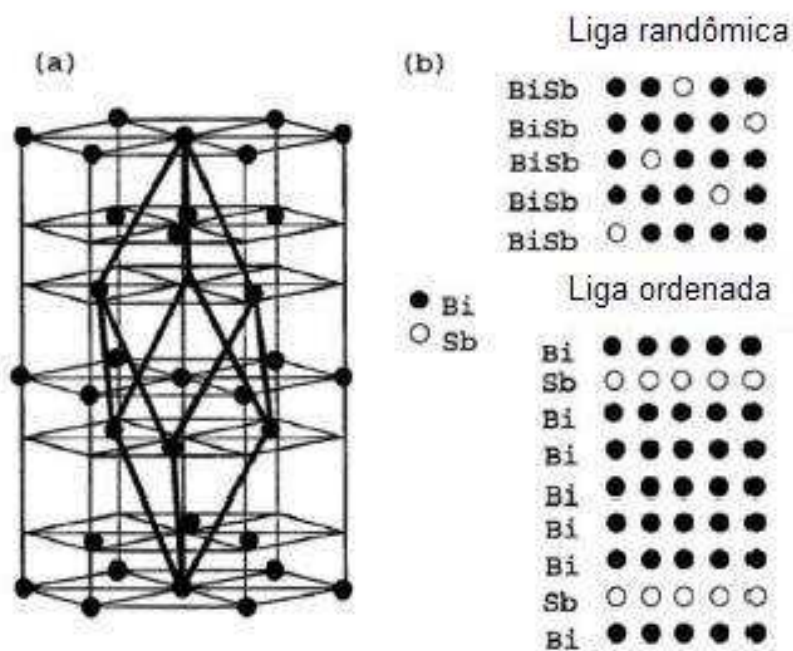


Figura 2.2: (a) A estrutura cristalina do Bi ou Sb romboédrica. (b) Esquema do arranjo atômico de uma liga randômica e de uma liga artificialmente ordenada. Enquanto os átomos de Sb são randomicamente dispostos em uma liga randômica, eles são confinados em planos específicos em uma liga ordenada. Fonte: referência 3.

camadas podem apresentar propriedades topologicamente não triviais. Esses vizinhos mais próximos estão em bicamadas adjacentes e a ligação das subcamadas que compõem uma bi-

camada é muito mais forte que a ligação entre cada bicamada. Isto explica porque cristais de Bi se clivam facilmente ao longo do plano (111). A estrutura A7 possui dois átomos por célula unitária volumétrica, correspondentes aos dois átomos na bicamada. A estrutura também pode ser descrita como hexagonal, com seis átomos por célula unitária.

Os elementos básicos de simetria da estrutura do Bi são os eixos trigonal, binário e bissetriz e os planos de reflexão e de inversão⁴. No sistema romboédrico, o eixo trigonal C_3 se localiza no meio dos três vetores que compõem a rede e o eixo bissetriz C_1 é perpendicular a C_3 e C_2 . Este eixo e o eixo trigonal estão no plano de reflexão da estrutura cristalina. Finalmente, o cristal possui simetria de inversão. Uma vez que o eixo trigonal possui simetria tripla, os eixos binário e bissetriz e o plano de reflexão ocorrem três vezes.

A relação entre as estruturas romboédrica e hexagonal é mostrada na figura 2.3. A célula unitária romboédrica é indicada pelas seis linhas verdes e os dois diferentes átomos na célula unitária são mostrados em azul e vermelho. A razão d_1/d_2 é menor que 1 e, portanto, o átomo vermelho está mais próximo dos três átomos azuis abaixo dele que dos três átomos acima dele, formando as bicamadas. O eixo trigonal C_3 da estrutura romboédrica é o eixo c da estrutura hexagonal.

A mais simples descrição da estrutura cristalina do Bi é obtida utilizando uma rede de Bravais romboédrica, com dois átomos por célula. A rede é gerada por três vetores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 , de igual magnitude a_{rh} , mostrados na figura 2.3 pelas linhas verdes sólidas. O ângulo entre cada par de vetores primitivos é α . Os dois átomos da base se localizam na origem e no ponto $(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)d_1/(d_1 + d_2)$ – vide figura 2.3. Assim, a estrutura cristalina é completamente definida por a_{rh} , d_1/d_2 e α .

Para a estrutura hexagonal, o eixo trigonal C_3 é a escolha natural para o eixo c . Existe, entretanto, uma certa ambiguidade na escolha dos vetores nos planos do empacotamento tipo *closed-packing*. Eles devem subtender um ângulo de 60° , mas podem ser girados de qualquer ângulo em relação aos vetores romboédricos. Uma escolha comumente feita é a definição dos vetores hexagonais de forma a conectarem átomos, da mesma forma que os vetores da

rede romboédrica fazem. Isto é obtido pelas combinações lineares das equações 2.1:

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_{h1} &= \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_3 \\ \mathbf{a}_{h2} &= \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_{h3} &= \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3\end{aligned}\tag{2.1}$$

de forma que a célula unitária será dada pelos vetores:

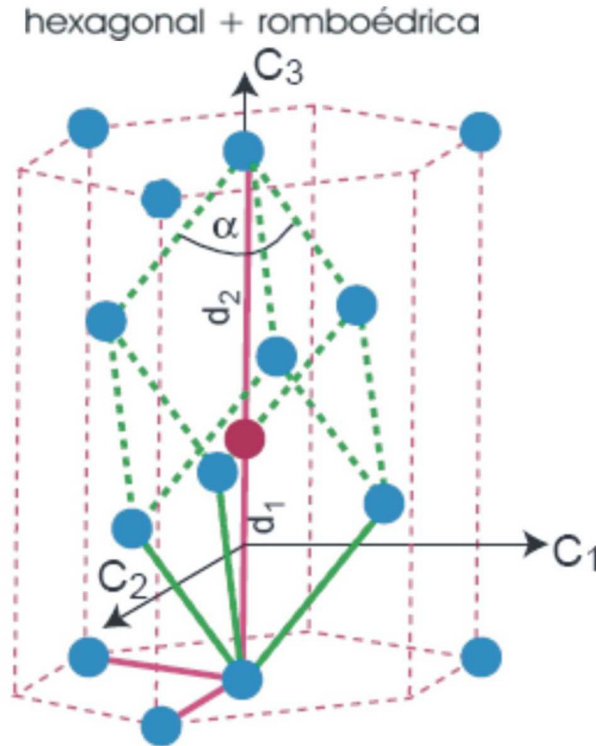


Figura 2.3: Estrutura cristalina do Bi: célula unitária romboédrica (linhas verdes tracejadas), juntamente com a célula unitária hexagonal (linhas cor-de-rosa tracejadas). Não são mostrados todos os átomos. Os pontos azuis e vermelhos representam os dois átomos na célula unitária romboédrica. As linhas sólidas verdes e cor-de-rosa representam os vetores de rede da rede romboédrica e hexagonal, respectivamente. Os três eixos cartesianos são: a bissetriz ($C_1 \rightarrow y$), binário ($C_2 \rightarrow x$) e trigonal ($C_3 \rightarrow z$) – fonte: referência 5.

$$\begin{aligned}
\mathbf{a}_{h1} &= -\frac{1}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{2}a, 0 \\
\mathbf{a}_{h2} &= (a, 0, 0) \\
\mathbf{a}_{h3} &= (0, 0, c),
\end{aligned} \tag{2.2}$$

representados pelas linhas sólidas cor-de-rosa na figura 2.3. A rede recíproca será dada por:

$$\begin{aligned}
\mathbf{b}_{h1} &= \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}(0, -1, 0) \\
\mathbf{b}_{h2} &= \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}(\sqrt{3}, -1, 0) \\
\mathbf{b}_{h3} &= \frac{2\pi}{c}(0, 0, 1)
\end{aligned} \tag{2.3}$$

Novamente, a superfície (hkl) , na notação hexagonal é a superfície plana perpendicular aos vetores de rede recíprocos $h\mathbf{b}_{1h} + k\mathbf{b}_{2h} + l\mathbf{b}_{3h}$. Ao especificar a orientação da superfície hexagonal, costuma-se usar quatro índices $(hkil)$, em vez de três, com o índice $i = -(h + k)$.

Para mudar os índices de uma superfície do sistema romboédrico, índices (mno) , para o hexagonal, índices (hkl) , deve-se resolver o sistema de equações lineares:

$$m\mathbf{b}_1 + n\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 = h\mathbf{b}_{1h} + k\mathbf{b}_{2h} + l\mathbf{b}_{3h} \tag{2.4}$$

Os resultados para algumas superfícies romboédricas são mostrados na tabela 2.1:

Romboédrico	Hexagonal
(100)	(1 $\bar{1}$ 01)
(110)	(10 $\bar{1}$ 2)
(111)	(0001)
(10 $\bar{1}$)	(2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0)

Tabela 2.1: Índices para algumas superfícies do Bi

2.2 Estrutura eletrônica

2.2.1 Estrutura eletrônica do Bi

O Bi é classificado como um semimetal e apresenta propriedades muito interessantes, devidas à sua estrutura eletrônica. Semimetais são materiais em que há uma pequena sobreposição das bandas de condução e valência, possuem ambos os tipos de portadores (elétrons e buracos), normalmente em menor número que os metais reais, além de apresentarem propriedades elétricas intermediárias entre os metais e os semicondutores e serem condutores elétricos e térmicos piores que os metais⁶. As propriedades magnéticas do bismuto são estudadas intensivamente há bastante tempo, desde que o efeito *de Haas - van Alphen*, que consiste nas oscilações da magnetização resultantes da aplicação de um campo magnético, foi descoberto, o que ocorreu nesse material⁷, e passou a ser o principal método para estudo da superfície de Fermi de todos os metais e ligas⁸. Desde que esse efeito foi descoberto, muitos cientistas procuram descrever a estrutura de banda eletrônica do Bi próximo do nível de Fermi. Entretanto, dada a pequena escala de energia envolvida, cálculos muito precisos são difíceis, embora já haja alguns trabalhos bem sucedidos⁹. Se o objetivo do cálculo for a descrição detalhada da superfície de Fermi com baixo custo computacional, procede-se pelo método *tight-binding*. Liu e Allen¹⁰ realizaram tal cálculo e os parâmetros obtidos são usados frequentemente para a projeção da estrutura de banda do volume em diferentes superfícies. Na figura 2.4, mostramos a zona de Brillouin do Bi volumétrico.

O Bi pode ser descrito como um semimetal com duas bandas *s* preenchidas e três bandas *p* também preenchidas, separadas por um *gap* de vários eV. Estas cinco bandas comportam dez elétrons de valência por célula unitária, cinco de cada átomo de Bi. Entretanto, esta descrição não é completamente correta, pois, próximo dos pontos T e L, as bandas *p* cruzam o nível de Fermi, criando pacotes de buracos no ponto T e pacotes de elétrons no ponto L. Estes pacotes são bastante rasos: a energia de Fermi para os elétrons é 27.2 meV e 10.8 meV para os buracos. Isto resulta numa concentração de portadores muito baixa (em torno de $3 \times$



Figura 2.4: Zona de Brillouin do Bi volumétrico. A superfície de Fermi ocupa uma fração de 10^{-5} da zona de Brillouin.

10^{17} cm^{-3}) e pequena massa efetiva dos portadores (para elétrons ao longo do eixo trigonal, $m^* \sim 10^{-2} m_e$, com m_e a massa do elétron livre).

A dispersão da densidade de estados eletrônica longe do nível de Fermi foi medida para a superfície Bi(111), utilizando a técnica conhecida como espectroscopia de fotoemissão resolvida no ângulo (ARPES, do Inglês *Angle Resolved Photoemission Spectroscopy*) por diversos autores, com resultados muito similares – vide, por exemplo, as referências 11 e 12.

Se partirmos, entretanto, da estrutura cúbica simples para o Bi, os dois átomos que compõem a célula serão equivalentes e a célula unitária terá apenas um átomo com cinco elétrons de valência, resultando em bandas parcialmente preenchidas e comportamento metálico, diferentemente do que ocorre na rede hexagonal. A diferença entre os dois casos é pequena. Dessa forma, conclui-se que alterações estruturais resultam numa reorganização da estrutura eletrônica.

O efeito da interação spin-órbita foi estudado por Gonze *et al.*⁹. O Bi é um metal pesado com forte interação spin-órbita nos níveis atômicos $6p$, com um desdobramento entre os níveis $p_{3/2}$ - $p_{1/2}$ de 1.5 eV. No cálculo da estrutura eletrônica volumétrica, o efeito da interação

spin-órbita é muito pequeno nas duas bandas menos energéticas, que têm caráter s predominante e, portanto, $L = 0$. Nas bandas próximas ao nível de Fermi, entretanto, a interação spin-órbita é a responsável pela existência da superfície de Fermi de buracos, no ponto T. Do ponto de vista das superfícies, a interação spin-órbita não elimina a degenerescência do spin: ainda haverá seis bandas, cada uma com duas possíveis orientações de spin para cada valor de k , efeito este que é causado pela simetria de inversão do volume¹³.

O bismuto apresenta um espectro eletrônico quase linear (figura 2.5), proposto já na década de 60^{4,14} e, mais tarde, estudado por Kohno¹⁵, nos anos 90. Esse espectro implica na existência de portadores de carga sem massa, os chamados *férmions de Dirac*, cuja existência foi confirmada em grafite¹⁶⁻¹⁸, grafeno^{19,20} e, mais recentemente, em Bi²¹, neste último por meio de magnetometria torque. Os férmions de Dirac são partículas que se comportariam da mesma forma que os fótons, com dispersão linear, em vez da usual dispersão quadrática, e que são descritas pela equação de Dirac, a equação fundamental da Mecânica Quântica para fenômenos relativísticos.

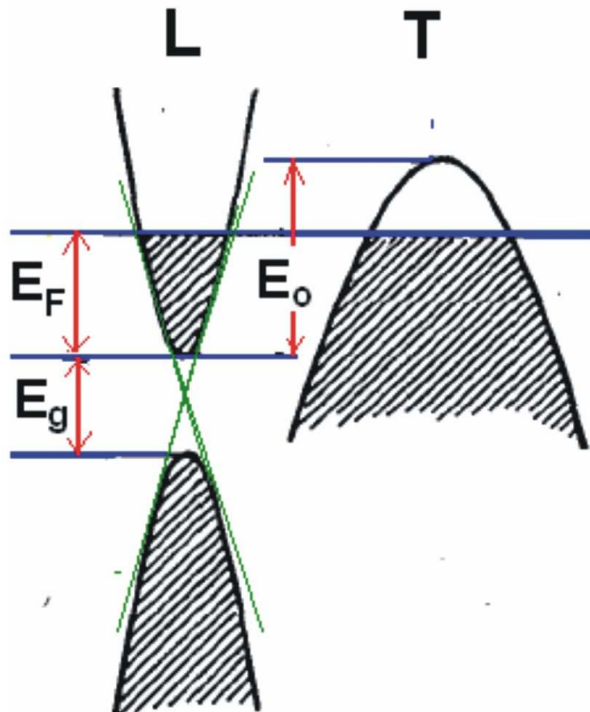


Figura 2.5: O espectro linear do Bi.

2.2.2 Estrutura eletrônica do Sb

Falicov and Lin²² obtiveram a estrutura de bandas e a superfície de Fermi do Sb utilizando uma abordagem via pseudopotencial. Na figura 2.6, mostramos a zona de Brillouin do Sb.

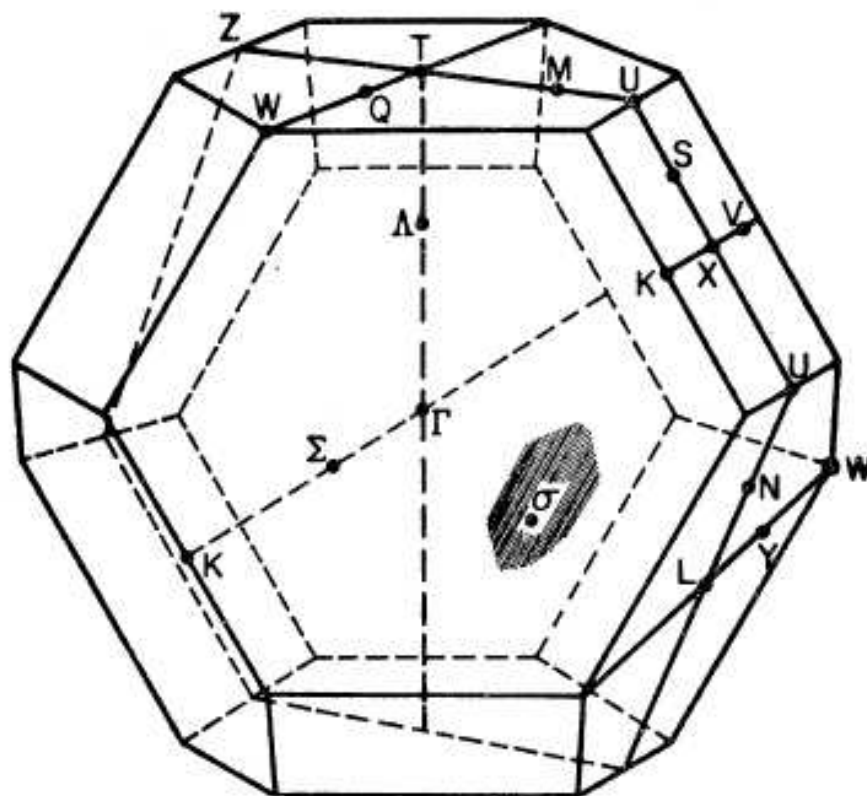


Figura 2.6: A zona de Brillouin para o Sb, mostrando os pontos, linhas e planos de simetria – fonte: referência 22.

Experimentos de ressonância ciclotrônica²³ e efeito de Haas-van Alphen²⁴ mostraram que a superfície de Fermi consiste de dois conjuntos de pacotes fechados, um relacionado aos elétrons e outro aos buracos. Inicialmente, pensava-se que esses pacotes fossem elipsoidais, mas experimentos posteriores mostraram um grande desvio em relação à forma elipsoidal²⁴. As informações experimentais sobre esses conjuntos podem ser resumidas da seguinte maneira:

- ambos os conjuntos possuem, pelo menos, simetria binária ou de reflexão, ou seja, as curvas experimentais são simétricas em torno do eixo binário para campos magnéticos

em um plano formado pelos eixos binário e bissetriz, e um dos períodos de cada conjunto de oscilação não sofre desdobramento quando o campo magnético é deslocado para fora do eixo binário;

- ambos os conjuntos são inclinados em relação ao plano formado pelos eixos trigonal e bissetriz. Um dos conjuntos possui seu período mínimo (máxima área) para um campo magnético inclinado de -6.5° em relação ao eixo trigonal e o outro possui período mínimo para um campo magnético inclinado de -31° . A direção dos máximos períodos é de 87.7° e 52.6° , respectivamente;
- os pacotes menos inclinados ocupam um volume no espaço k duas vezes maior que o volume dos pacotes menos inclinados.

Todos os ângulos no plano trigonal-bissetriz são definidos de acordo com as seguintes convenções: na figura 2.6, o plano relevante é determinado pelos pontos $\Gamma, ZTUXULZT$, a direção $\Gamma T = t$ corresponde ao eixo trigonal e todos os outros ângulos são medidos em relação a ela. Os ângulos aumentam no sentido de $\Gamma X = x$ e diminuem no sentido de $\Gamma L = l$. Em particular, ΓX corresponde a $56^\circ 19'$ (ou $-123^\circ 41'$), ΓL a $-71^\circ 35'$ (ou $108^\circ 25'$) e a bissetriz corresponde a $\pm 90^\circ$.

Mostra-se²² que os buracos se localizam em seis pacotes equivalentes centrados no plano de reflexão σ , próximo a T e que os elétrons se localizam em três pacotes equivalentes centrados nos três pontos L .

2.3 Ocorrência de supercondutividade

2.3.1 Supercondutividade em Bi

Não é conhecida supercondutividade em bismuto volumétrico, romboédrico, pelo menos até 50 mK, a mais baixa temperatura já estudada. Entretanto, há várias fases cristalográficas,

obtidas a altas pressões, supercondutoras na forma volumétrica, como, por exemplo: Bi-II (monoclínico), obtido a 2.55 GPa, com $T_c = 3.9$ K, Bi-III (tetragonal), obtido a 2.7 GPa, $T_c = 7.2$ K e Bi-V (*bcc* – cúbico de corpo centrado), obtido a 7.7 GPa, $T_c = 8.3$ K²⁵. Além disso, o Bi amorfo também é supercondutor, com $T_c \sim 4$ K.

Também já foi observada supercondutividade em filmes granulares produzidos a partir de *clusters* de Bi com estrutura romboédrica²⁵. As propriedades supercondutoras dessas amostras são fortemente dependentes dos gases adsorvidos, conforme pode ser visto na figura 2.7. A ocorrência de supercondutividade nesse sistema foi explicada, inicialmente²⁵, como

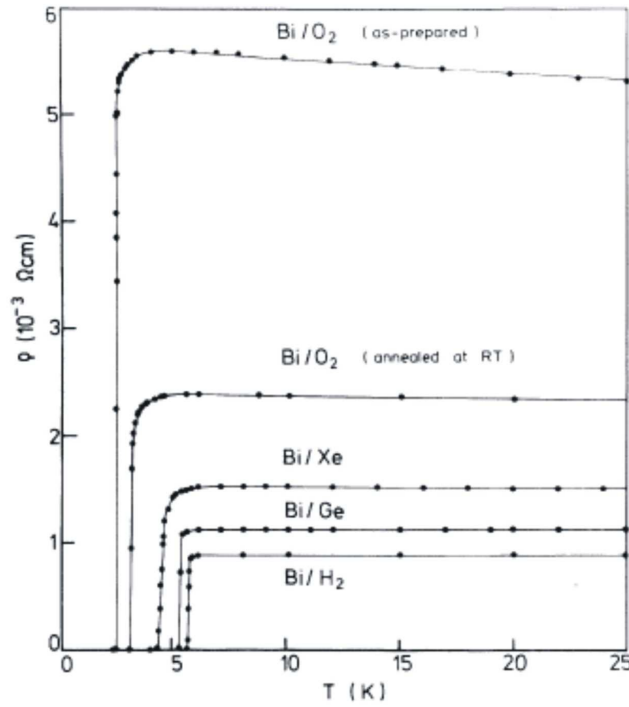


Figura 2.7: Dependência com a temperatura da resistividade de filmes granulares preparados a partir de *clusters* de Bi (tamanho médio $\bar{L} \cong 0.38$ nm), embebidos em diferentes matrizes (Xe e Ge) ou com os gases H₂ (O₂) adsorvidos na superfície do *cluster* – fonte: referência 25.

resultando do aumento da densidade de estados $N(\mathcal{E}_F)$ na superfície dos *clusters*, enquanto o interior deles permaneceu semimetálico (da mesma forma que o Bi volumétrico). Entretanto, novos experimentos realizados em filmes de Bi granulares²⁶ mostraram que, diminuindo o tamanho L dos *clusters*, a estrutura que, inicialmente, era romboédrica, torna-se cada vez mais distorcida, até que, ao se atingir um valor crítico para L , o sistema assume a forma

amorfa, resultando na supercondutividade.

Em amostras bicristalinas (figura 2.8), por outro lado, ocorrem mudanças significativas

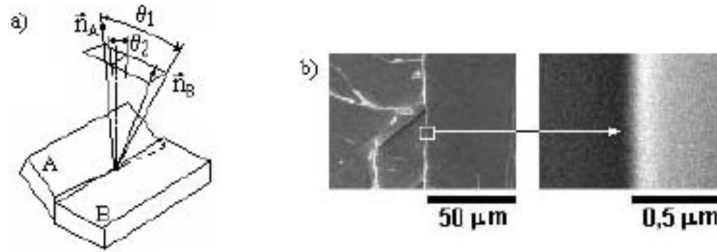


Figura 2.8: (a) Representação esquemática de bicristais de Bi, com a interface entre os cristalitos A e B do tipo torção; θ_1 : ângulo entre os dois cristalitos; θ_2 : ângulo de rotação em relação ao plano da interface. (b) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM, do Inglês *scanning electronic microscopy*) do bicristal de Bi, com $\theta_1 = 29^\circ$ e $\theta_2 = 11^\circ$ – fonte: referência 27.

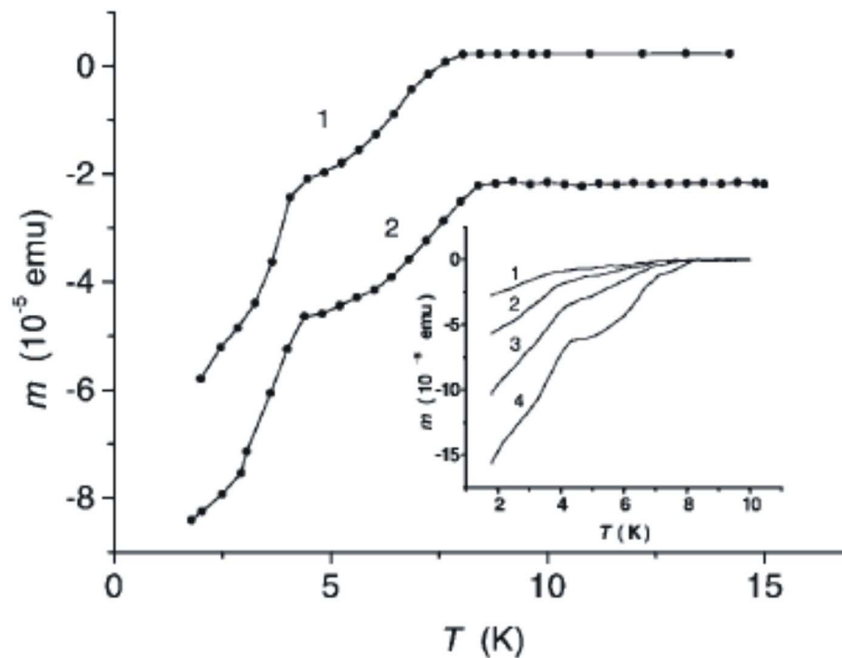


Figura 2.9: Dependência com a temperatura do momento magnético de bicristais de Bi com a interface entre os cristalitos do tipo torção. Em 1, $\theta_1 = 29^\circ$, $\theta_2 = 11^\circ$ e, em 2, $\theta_1 = 62^\circ$ e $\theta_2 = 2^\circ$ (para as definições de θ_1 e θ_2 , vide figura 2.8 e a referência 27). Em 1, $H = 10$ Oe e, em 2, $H = 20$ Oe. No *inset*: dependência em relação à temperatura do momento magnético medido em vários campos, com $\theta_1 = 29^\circ$ e $\theta_2 = 11^\circ$ para 1: 1000 Oe, 2: 300 Oe, 3: 100 Oe e 4: 0 Oe. O campo magnético está dirigido ao longo do plano da fronteira interna – fonte: referência 27.

no espectro de energia eletrônico, a densidade de portadores de carga aumenta e a interação

dos portadores de carga com a fronteira interna varia. Muntyanu et al.²⁷ observaram, por meio de medidas magnéticas, evidências de duas fases supercondutoras nesse tipo de amostra, com temperaturas de transição $T_C \cong 8.4$ K e $T_C \cong 4.3$ K (figura 2.9), apesar de o volume dos cristais não exibir supercondutividade. A existência de fases supercondutoras com diferentes temperaturas críticas significa que, na interface entre os cristalitos, ocorrem, além de alterações na interação elétron-fônon e na repulsão entre os elétrons e no caminho livre médio dos portadores de carga, alterações apreciáveis na densidade de pares de Cooper a distâncias comparáveis com o comprimento de coerência. Essas fases supercondutoras são estáveis à pressão atmosférica e resultam, segundo os autores, de reconstruções estruturais, sob a influência de deformações do tipo torção, da estrutura cristalina, originalmente romboédrica.

Composition	Heat treatment at T°C	Superconducting temperature T_C °K	Remarks
Bi ₂ Ag	500°, 300° (A) ^b	3.6-2.78	Full Meissner signal and heat capacity anomaly. (P) ^c Partial loss of superconducting signal.
BiCo	500°	0.49-0.42	(P) Lost superconducting signal.
BiCu	500°, 300° (A)	1.40-1.33	Compound, (P) shows full superconductivity. After annealing at 200°C, lost superconducting signal.
Bi ₂ Ir	~1500°, 1000° (A)	~2.3-1.7	Compound likely.
Bi ₁ Mg to Bi ₉ Mg	800°, 500° (A)	~1.00-0.70	All compositions have low critical fields.
Bi ₃ Mo	500°	3.7 → 0.3	Very broad transition. Shows appreciable Meissner effect at 1°K.
BiRe ₂	~1500°, 1000° (A)	2.20, 1.9	Two transitions. Lower is probably due to free Re.
BiRu	~1500°, 1000° (A)	5.7, 4.12-3.31	Two transitions were found in boron nitride container. Only the lower in the Fe container.
Bi ₃ Sn	500°, 300° (A)	3.77-3.72, 3.67-3.63	Higher T_C is probably free Sn. Main signal is due to lower transition.
Bi ₃ Te	500°, 300° (A)	~1.00-0.75	(P) Most of superconductivity lost.
Bi ₃ Zn	500°, 300° (A)	0.87-80, 0.80-0.77	Higher T_C is probably due to free Zn.
BiZr ₃	~1500°, 1800° (A)	2.84-2.35	Annealing at 500° for three days spreads T_C range from 3.4 to 0.4°.

^b(A) indicates annealing temperature. Heat treatment usually lasted 2 to 4 h at about 40 kbar.

^c(P) indicates powdered sample; otherwise measurements were on bulk specimen chips.

Figura 2.10: Fases supercondutoras Bi-metal. Sistemas compostos por Bi e os seguintes elementos não apresentaram evidências de fases supercondutoras quando submetidos a ciclos de alta pressão ou temperatura: Cr, Sc, Mn, Fe, W, Os, C e S - tabela extraída da referência 28.

Vários outros autores observaram supercondutividade em Bi sob certas condições, como, por exemplo, Gitsu et al.²⁹ e Shklyarevskii et al.³⁰. Por outro lado, Matthias et al.²⁸ atribuíram suas observações de supercondutividade à formação de fases de Bi com outros metais, como mostrado na figura 2.10.

2.3.2 Supercondutividade em Sb

Há algumas evidências de supercondutividade em Sb, também. Il'ina e Itskevich³¹ encontraram uma fase supercondutora de alta pressão na região de 9 – 10 GPa. Neste intervalo, a temperatura de transição foi praticamente independente da pressão: $T_C = 3.52$ K em 9.3 GPa e $T_C = 3.53$ K em $p = 10$ GPa. Wittig observou resultados muito similares³². Também foi observada supercondutividade³³ em Sb preparada em 12 GPa a 77 K, com temperaturas de transição entre 2.6 K e 2.7 K. Além disso, Esaki e Stiles³⁴ reportaram supercondutividade na interface entre Sb e metais normais como Al – figura 2.11. Eles mediram curvas da voltagem

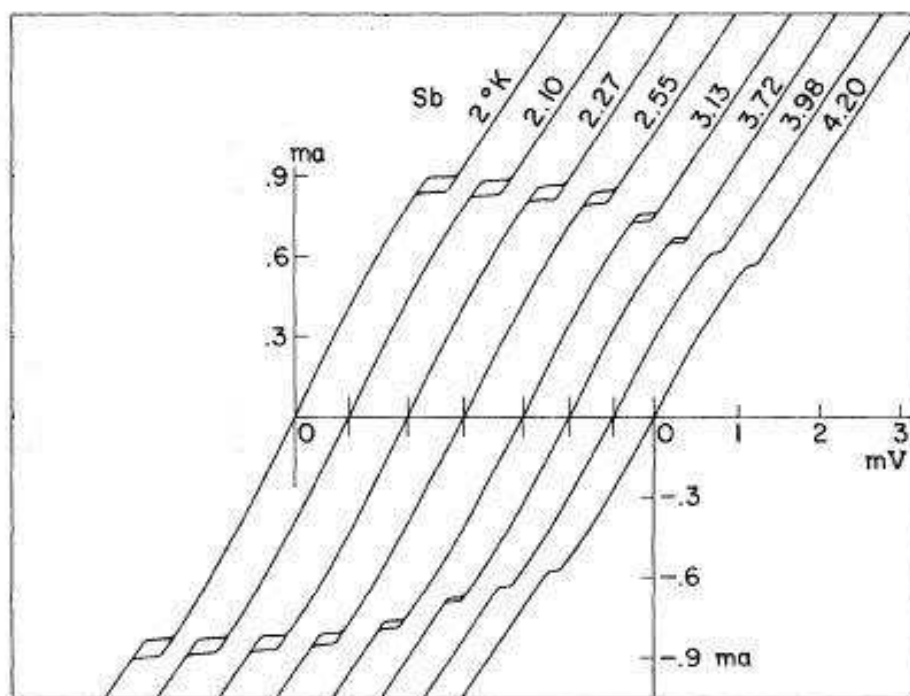


Figura 2.11: Gráficos de I versus V para Al sobre Sb para diferentes temperaturas – fonte: referência 34.

versus corrente e observaram que, quando se aumenta a corrente aplicada acima de um certo valor I_C , a amostra passa de um estado de baixa resistência R_L para um de mais alta resistência R_H . Sob certas condições, entretanto, ao se abaixar novamente a corrente até um valor menor que I_C , a transição de volta para o estado R_L ocorre em outro valor $I'_C < I_C$ ocasionando uma histerese, mostrada na figura. Por outro lado, vemos que, à medida que se aumenta a temperatura, até 4.2 K, a histerese desaparece e dá lugar a uma transição suave em torno de I_C . A dependência com relação à temperatura de I_C para uma das amostras é mostrada na figura 2.12, a qual permite afirmar que $T_C \gtrsim 4.5$ K. Estudando, também, este sistema em vários campos magnéticos H perpendiculares à interface, verificou-se que I_C varia linearmente com H e tende a zero para $H \rightarrow H_C$. Isso permite obter o diagrama $H_C \times T$, também mostrado na figura 2.12 e que também tende a zero, aproximadamente, para a mesma temperatura que I_C , ou seja, acima de 4.5 K.

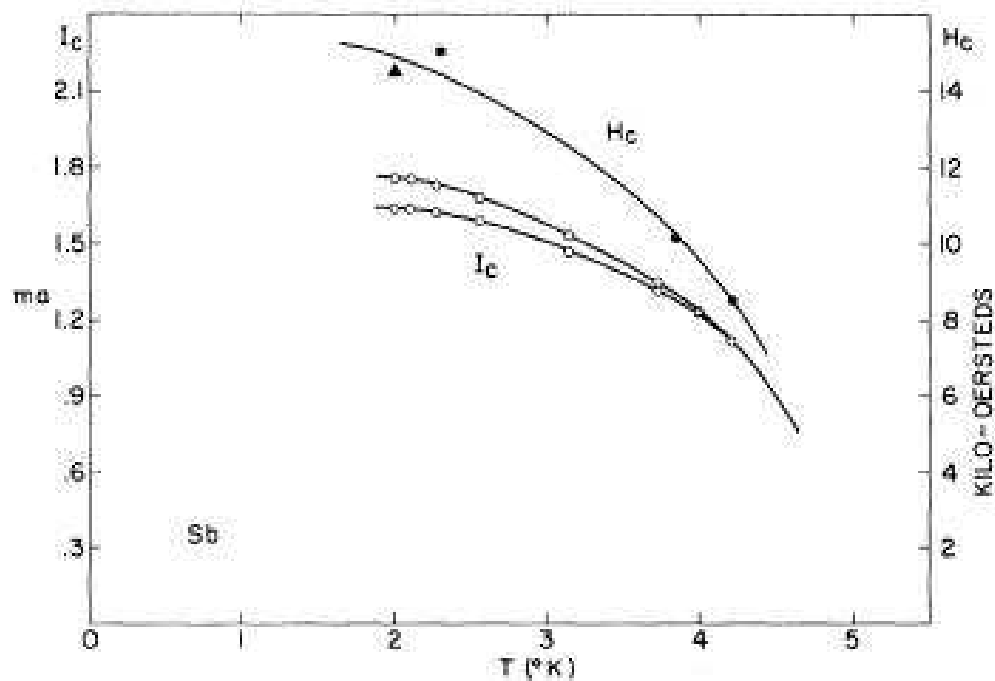


Figura 2.12: I_C e I'_C (círculos abertos) com $H = 0$, versus T e H_C versus T (círculos fechados) para uma amostra de Al sobre Sb. Um dos pontos (triângulo) dos dados para H_C foram obtidos de outra amostra de Al sobre Sb – fonte: referência 34.

2.3.3 Supercondutividade em $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

Muntyanu et al. também encontraram supercondutividade em bicristais de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ³⁵, de maneira análoga ao que já haviam encontrado para bicristais de Bi, mencionado anteriormente, com T_C de até 21 K, conforme se pode ver na figura 2.13. Os autores atribuíram isto à amplificação do acoplamento elétron-fônon na interface entre os cristalitos devido a reconstruções estruturais.

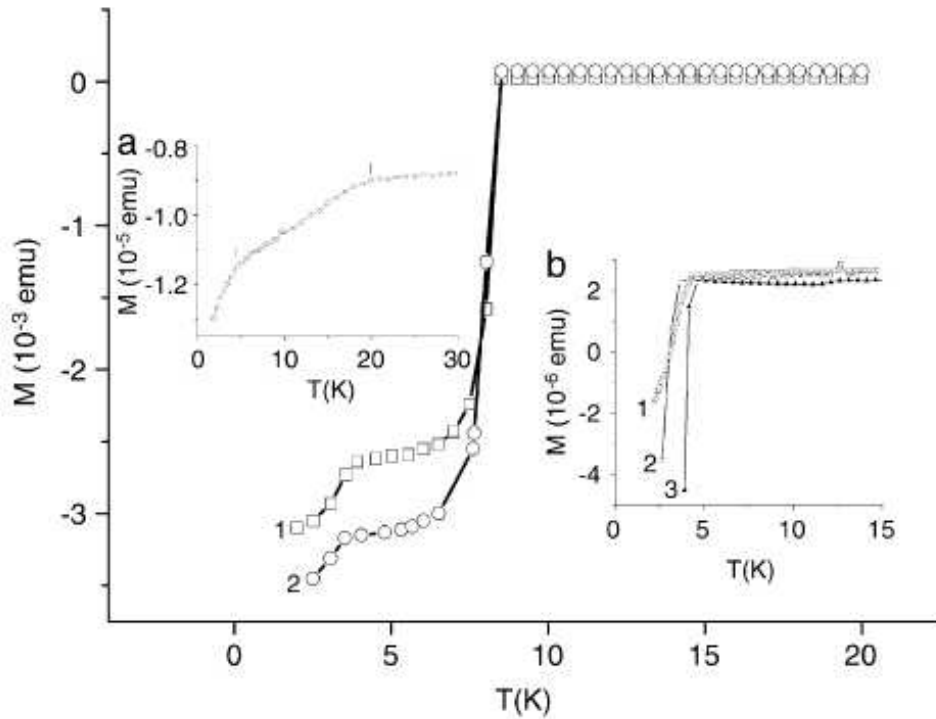


Figura 2.13: A dependência com a temperatura do momento magnético de amostras bicristalinas de Bi e Bi-Sb, com interface entre os cristalitos do tipo inclinação: 1. $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}\text{Sn}$, $\Theta = 4.6^\circ\text{C}$, $p_{\text{blocos}} \sim 8.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; 2. $\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}\text{Te}$, $\Theta = 9^\circ\text{C}$, $n_{\text{blocos}} \sim 9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Inset (a): Bi, $\Theta = 5^\circ\text{C}$, com as marcas especificando os valores de T_C para as fases supercondutoras. Inset (b): 1. $\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}\text{Te}$, $\Theta = 69^\circ\text{C}$, $n_{\text{blocos}} \sim 2.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; 2. $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}\text{Sn}$, $\Theta = 75^\circ\text{C}$, $p_{\text{blocos}} \sim 3.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; 3. BiSn, $\Theta = 4^\circ\text{C}$, $p_{\text{blocos}} \sim 3.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Θ é o ângulo formado entre os dois cristalitos e n_{blocos} (p_{blocos}) é a densidade de elétrons (buracos) dos blocos monocristalinos que compõem a amostra.

2.4 Propriedades topologicamente não triviais de Bi, Sb (e $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$)

2.4.1 Bismuto

Foi mostrado teoricamente por Murakami³⁶ que a condutividade spin Hall em isolantes está relacionada à susceptibilidade magnética, representando a intensidade do acoplamento spin-órbita. O Bi é um material com forte diamagnetismo e, portanto, grande susceptibilidade magnética, e, além disso, possui outras características, como um *splitting* do spin próximo à superfície do sistema 3D (similar aos estados de borda nos sistemas 2D).

Partindo de um modelo *tight-binding* 3D e tomando somente os saltos dentro de uma das bicamadas do Bi (figura 2.14), o autor mostra que, sendo uma bicamada um sistema es-

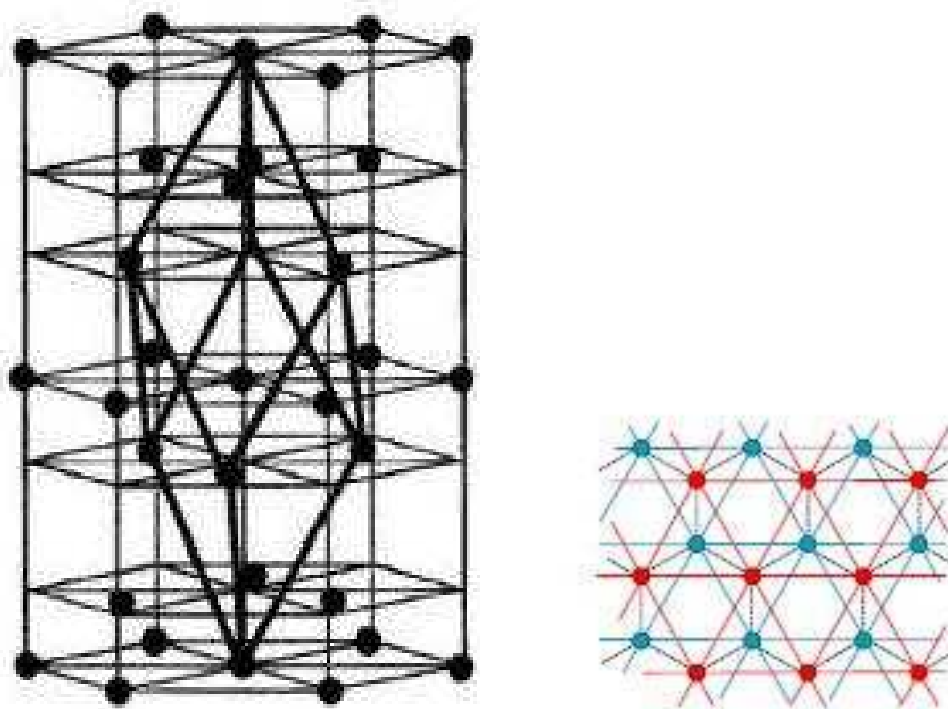


Figura 2.14: À esquerda: a estrutura cristalina do Bi, mostrando a ocorrência de bicamadas – fonte: referência 3. À direita: a estrutura de uma bicamada do Bi, vista a partir da direção (111). A camada superior e inferior são mostradas em vermelho e azul, respectivamente. As linhas sólidas e tracejadas representam saltos intra e intercamadas, respectivamente – fonte: referência 36.

sencialmente 2D, ela possuirá um par de estados de borda capaz de transportar correntes de spin com spins opostos. Empilhando N bicamadas, o *gap* direto nunca se fecha e temos um isolante topológico 3D. À medida que o filme vai se tornando mais espesso, os estados de borda se transformam de 2D em 3D. Consequentemente, se a espessura do filme for menor que o caminho livre médio, da ordem de $10\text{ }\mu\text{m}$, os estados de borda terão movimento quantizado na direção perpendicular, não haverá *backscattering* apreciável e o sistema terá *gap* zero. Reduzindo a temperatura ou aumentando a desordem, pode surgir o estado isolante topológico.

Hirahara et al.³⁷ investigaram a estrutura eletrônica de uma única bicamada de um filme de Bi crescido sobre Bi_2Te_3 por ARPES (do Inglês *Angle Resolved Photoemission Spectroscopy*). Foi possível a eles obter esse material dado que ambos os materiais formam bicamadas com uma rede hexagonal. Eles investigaram como o cone de Dirac superficial do Bi_2Te_3 é afetado pelo contato com Bi. Mostramos, na figura 2.15(a), a dispersão de banda para 18 camadas quintuplas de um filme de Bi_2Te_3 , ou seja, para um empacotamento de Te-Bi-Te-Bi-Te depositado em silício e, na figura 2.15(b), os dados correspondentes para uma bicamada de Bi(111) depositada sobre o filme de Bi_2Te_3 . Pode-se ver, na figura 2.15(a), o cone de Dirac, assim como as bandas de condução e valência. Notamos que, devido à superposição entre a banda de valência volumétrica e o cone de Dirac próximo ao ponto de Dirac, a intensidade da fotoemissão é fortemente suprimida próximo ao ponto Γ . O cone de Dirac não desaparece quando se adsorve Bi, como fica evidente na figura 2.15(b), o que é uma evidência direta de que o cone de Dirac é, de fato, robusto contra perturbações não magnéticas. Entretanto, a intensidade no ponto de Dirac aumenta e conclui-se que o cone de Dirac mudou sua natureza. A comparação entre estes dados e os resultados de cálculos *ab initio*, mostraram que a estrutura eletrônica do sistema Bi/ Bi_2Te_3 pode ser compreendida como uma superposição das dispersões da bicamada de Bi e do Bi_2Te_3 . Mas, enquanto o cone de Dirac do Bi_2Te_3 é localizado no topo das camadas quintuplas, na figura 2.15(b) ele é localizado, principalmente, no topo do Bi.

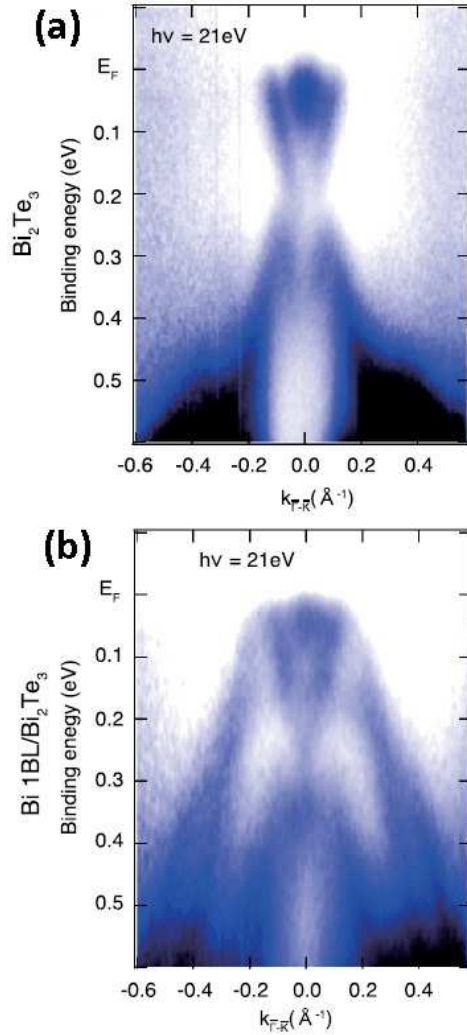


Figura 2.15: Imagem da dispersão de uma amostra de Bi_2Te_3 de 18 camadas quintuplas de espessura (a) e para uma única bicamada de $\text{Bi}(111)$ depositada sobre Bi_2Te_3 (b) – fonte: referência 37.

2.4.2 Antimônio

Usando ARPES de alta resolução, Hsieh et al.³⁸ mapearam, modulando a energia do fóton incidente, tanto a estrutura de bandas do volume quanto da superfície (111). Dessa maneira, observaram que os estados superficiais possuem *gap* zero e que se conectam às bandas de valência e condução do volume de uma maneira topologicamente não trivial. Esses estados de superfície são spin polarizados devido a uma combinação de acoplamento spin-órbita e perda de simetria de inversão na superfície do cristal e, além disso, possuem uma dispersão tipo Dirac que dá origem a um *splitting* no espaço k entre spins *up* e *down* – figura 2.16.

Foi também observado, por Zhang et al.³⁹, que as propriedades eletrônicas de filmes finos de Sb sofrem três transições em função da espessura do filme: acima de 78Å (22 bicamadas), comporta-se como semimetal topológico e, abaixo dessa espessura, transforma-se num isolante topológico. Por sua vez, abaixo de 27Å (8 bicamadas), devido ao acoplamento entre as superfícies superior e inferior, ocorre outro *crossover*, desta vez de isolante topológico para spin Hall quântico. Finalmente, abaixo de 13Å (4 bicamadas), devido ao confinamento quântico, ele se transforma em um semiconductor trivial – figura 2.17.

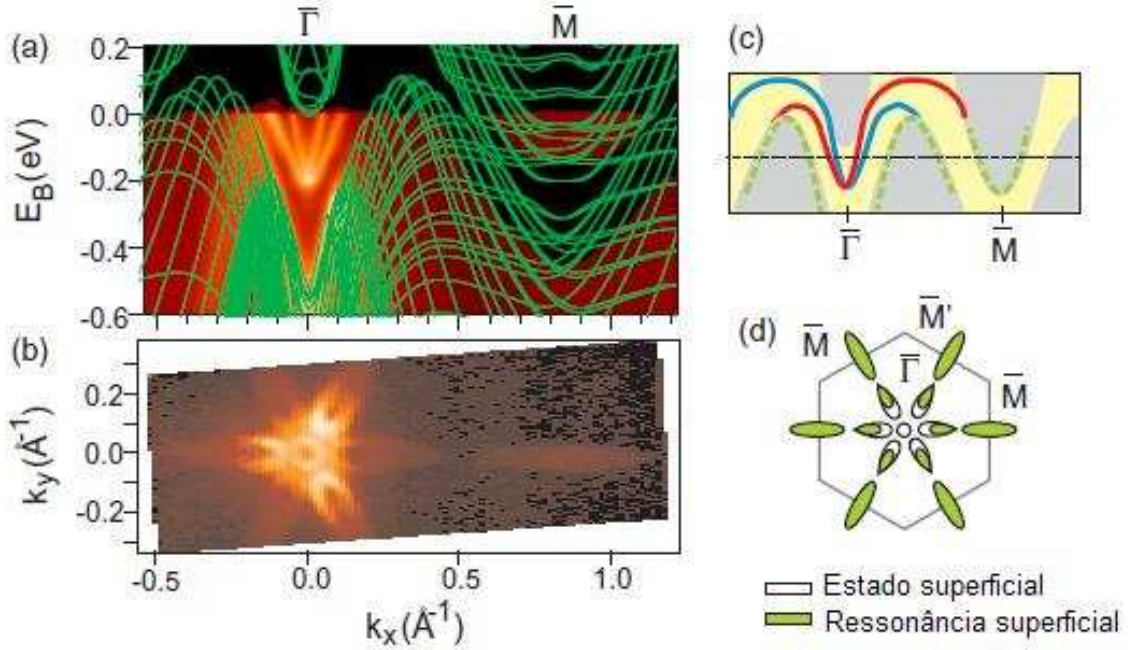


Figura 2.16: Estados superficiais topologicamente não triviais do Sb(111). (a) Banda superficial calculada para 20 bicamadas de Sb(111), juntamente com um mapa de intensidade ARPES do Sb(111) ao longo da direção $\bar{\Gamma} - \bar{M}$, tomada com fótons de energia $h\nu = 22$ eV. As curvas verdes mostram as bandas volumétricas calculadas ao longo da direção k_x projetada no plano (111). (b) Mapa de intensidade ARPES obtido em E_F no plano $k_x - k_y$, tomado com fótons de energia $h\nu = 20$ eV. (c) Imagem esquemática mostrando que as bandas superficiais spin polarizadas, sem *gap* (linhas vermelha e azul) se conectam às bandas volumétrica de valência e de condução (regiões sombreadas) e são, consequentemente, topologicamente não triviais. As ressonâncias superficiais (linhas verdes tracejadas) não se conectam às bandas volumétricas de valência e condução e são, consequentemente, topologicamente triviais. (d) Diagrama esquemático da topologia da superfície de Fermi do Sb(111), mostrando os pacotes formados pelos estados superficiais puros (brancos) e as ressonâncias superficiais (verdes). Os estados de Fermi puramente superficiais envolvem somente a superfície com simetria de reversão temporal localizados em $\bar{\Gamma}$ – fonte: referência 38.

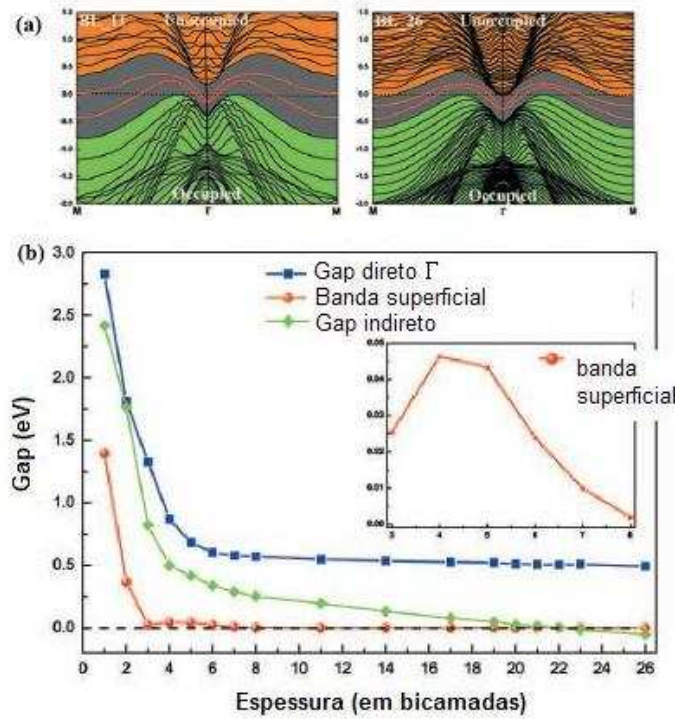


Figura 2.17: (a) A estrutura de banda de 11 bicamadas de Sb (à esquerda) e 26 bicamadas (à direita). (b) Os *gaps* direto (no ponto Γ) e indireto, ambos volumétricos, bem como o *splitting* no ponto de Dirac, formado pelos dois estados superficiais, em função da espessura do filme. *Inset*: a região localizada entre 3 e 8 bicamadas para as bandas superficiais – fonte: referência 39.

2.4.3 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

Sabe-se que o Bi puro é um semimetal com forte interação spin-órbita. Sua estrutura de banda, mostrada esquematicamente na figura 2.18(a), apresenta bandas de condução e va-

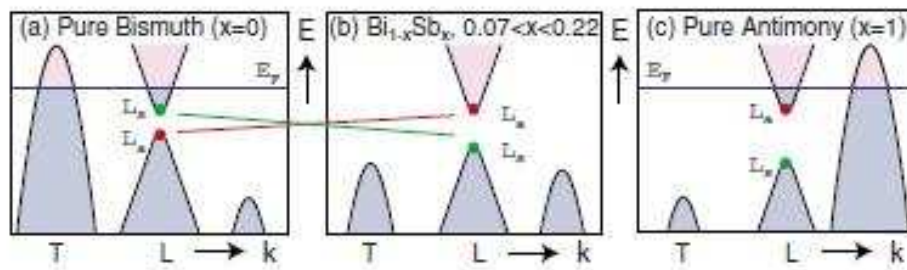


Figura 2.18: Representação esquemática da estrutura de bandas do $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, que passa do comportamento semimetálico para $x < 0.07$ para semicondutor para $0.07 < x < 0.22$ e volta para comportamento semimetálico para $x > 0.18$. As bandas de condução e valência $L_{s,a}$ se invertem para $x \cong 0.04$. Fonte: referência 40.

lência que se superpõem, o que resulta em pacotes de buracos próximos ao ponto T da zona

de Brillouin e pacotes de elétrons próximos dos três pontos equivalentes L. O caráter semi-metálico do Bi é determinado pela superposição do máximo da banda de valência, no ponto T, e o mínimo da banda de condução, no ponto L, da zona de Brillouin reduzida. Quando preparamos uma liga de Bi com Sb, esta superposição gradualmente diminui até desaparecer em torno de $x \cong 0.07$. As ligas cuja porcentagem de Sb estão na região compreendida entre 0.07 e 0.22 são semicondutoras. Para $x \cong 0.22$, o mínimo da banda de condução no ponto L se sobrepõe com o máximo de uma banda de valência adicional e o sistema passa de semicondutor para semimetálico. O *gap* de energia direto no ponto L entre as bandas de condução e valência diminui, inicialmente, com o aumento da porcentagem de Sb, para tornar a crescer, após a inversão das duas bandas em $x \cong 0.04$. Transições de fase eletrônicas similares também podem ser induzidas por altos campos magnéticos e por altas pressões⁴¹.

Foi encontrada, por meio de medidas de resistividade em função da temperatura, uma transição metal-isolante, confirmando a modulação da superfície de Fermi resultante da variação de x – figura 2.19.

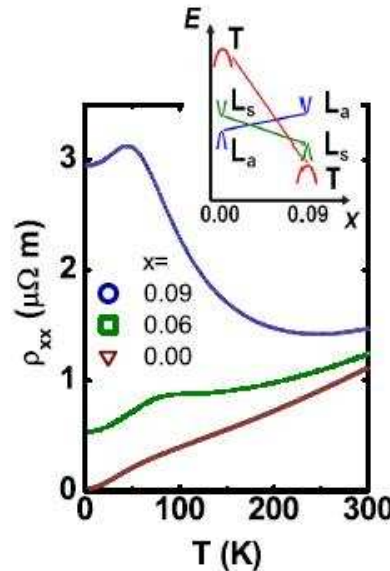


Figura 2.19: A dependência com a temperatura da resistividade longitudinal ρ_{xx} para $x = 0.00$, 0.06 e 0.09. *Inset*: diagrama da evolução das bandas de energia resultando da variação de x . Para $x = 0.09$, há uma transição metal-isolante para $T \lesssim 40$ K, com **metal** entendido como um material em que $d\rho/dT > 0$ e **isolante** um material em que $d\rho/dT < 0$ – fonte: referência 42.

contribuições cuja classificação não é simples, no que difere do diamagnetismo de Landau dos elétrons livres, que consiste na magnetização antiparalela ao campo magnético H de um sistema de elétrons livres, devido ao movimento eletrônico orbital induzido pelo campo magnético⁸. O mais simples caso de contribuições interbandas importantes é o diamagnetismo atômico que está presente mesmo que não haja densidade de estados finita na energia de Fermi, ou seja, mesmo no limite atômico e em isolantes. Experimentalmente, magnetismo anômalo foi observado em grafite⁴⁴, bismuto e nas ligas $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ^{45–47}. Experimentos realizados nesses materiais mostram que o diamagnetismo é ainda mais intenso quando a densidade de estados no nível de Fermi é zero ou, pelo menos, muito pequena. Estes fenômenos foram compreendidos teoricamente como sendo devidos a contribuições interbandas, com diferentes graus de importância da interação spin-órbita, expressa por Hamiltonianos cujas características essenciais são descritas pela equação de Weyl para neutrinos, no caso da grafite⁴⁸ e pela equação de Dirac para bismuto⁴⁹.

O aumento do sinal diamagnético do Bi quando o potencial químico se localiza dentro do *gap* do espectro pode ser compreendido da seguinte forma: nas regiões isolantes, ou seja, quando o potencial químico $\mu/\Delta = 0.1$, ocorre circulação local, o que dá origem às correntes diamagnéticas, correntes que se opõem a um campo magnético externo. Não há elétrons se deslocando pelo cristal devido ao *gap*. Por outro lado, na “fronteira” entre o *gap* e as bandas, começa a haver transferência de elétrons de orbitais locais para orbitais vizinhos, devido ao espalhamento, o que resulta numa redução da corrente diamagnética – figura 2.21.

Partindo de um modelo de elétrons em duas dimensões, dado pelo Hamiltoniano de Luttinger-Kohn (LK):

$$\mathcal{H} = v \begin{bmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{bmatrix} = v(k_x \sigma_x + k_y \sigma_y) \quad (2.5)$$

com v a velocidade e σ_α ($\alpha = x, y$) a matriz de Pauli e usando $\hbar = k_B = 1$. O espectro de energia $E(\mathbf{k})$, ou seja, as bandas de Bloch, são dados por $E(\mathbf{k}) = \pm vk$ ($k = |\mathbf{k}|$), obtidos da

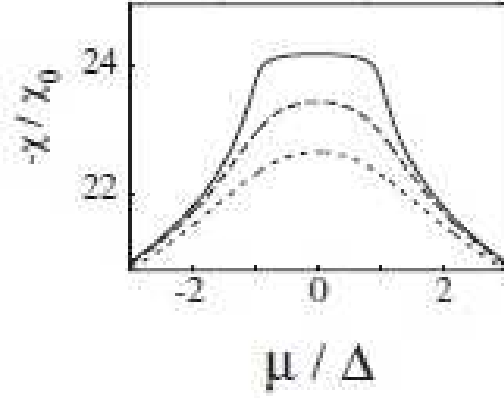


Figura 2.21: A susceptibilidade χ em função do potencial químico μ , com $\chi_0 = 4e^2 v / 15c^2 \pi^2$ – fonte: referência 50.

diagonalização da matriz mostrada na equação 2.5 e são mostrados na figura 2.22.

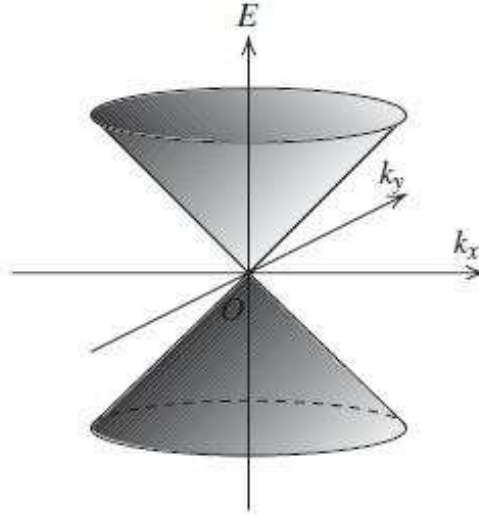


Figura 2.22: O espectro de energia de férmions sem massa em duas dimensões – fonte: referência 51.

Na presença de um campo magnético, aplicado perpendicularmente ao plano unidimensional, substitui-se \mathbf{k} por $\boldsymbol{\pi} = \mathbf{k} + e\mathbf{A}/c$, com e e c a carga eletrônica e a velocidade da luz, respectivamente e \mathbf{A} o vetor potencial tal que $\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}$. No caso de um sistema limpo, o espectro de energia será dado por $E_N = (\sqrt{2}v/l)\sqrt{|N|}\text{sgn}N$, com N inteiro e $l = \sqrt{c/eH}$. Num sistema real, entretanto, haverá, sempre, desordem, que resultará em amortecimento do espectro eletrônico. Assumindo um amortecimento Γ , independente da energia, por simpli-

cidade, obtém-se para a susceptibilidade do sistema, após uma série de cálculos:

$$\chi = \chi_0 \frac{1}{1 + X^2}, \quad (2.6)$$

em que $X = \mu/\Gamma$, com μ o potencial químico. A dependência do diamagnetismo orbital χ em função de X definido acima é mostrada na figura 2.23.

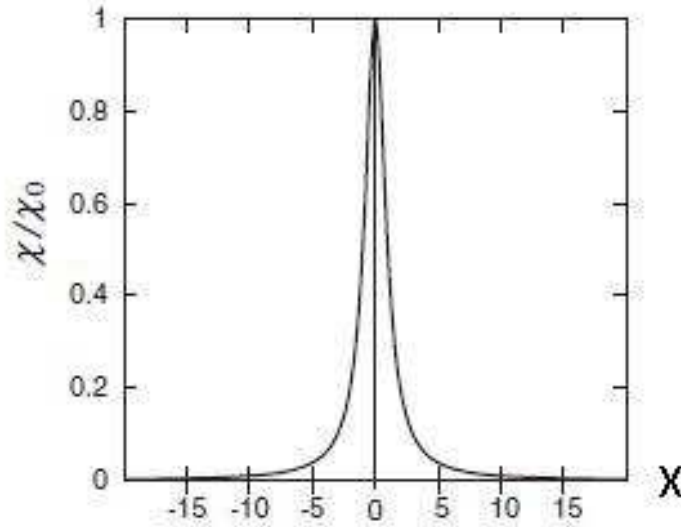


Figura 2.23: A dependência da susceptibilidade em relação à energia de Fermi μ , relativa ao amortecimento Γ , ($X = \mu/\Gamma$) da susceptibilidade orbital – fonte: referência 51.

As propriedades do bismuto, incluindo suas propriedades magnéticas, são resultado da natureza crítica de sua estrutura eletrônica. Uma consequência disso é a dramática dependência em relação à adição de pequenas concentrações de outros elementos químicos, cujo efeito é, essencialmente, modificar a estrutura eletrônica do bismuto, de forma que um estudo de sua influência em vários fenômenos físicos fornece informações sobre a estrutura eletrônica e sobre o mecanismo do fenômeno. De acordo com Shoenberg e Uddin⁴⁵, a susceptibilidade em uma substância com a simetria cristalina do bismuto é completamente descrita por dois parâmetros χ_1 e χ_3 , enquanto a magnetização for uma função linear do campo magnético, e, se o cristal for suspenso livremente em um campo magnético horizontal cuja magnitude varia ao longo da direção vertical, uma força vertical age sobre esse cristal e tem a dependência

proporcional a $\chi_1 \sin^2 \theta + (\chi_1 \cos^2 \alpha + \chi_3 \sin^2 \alpha) \cos^2 \theta$, com α o ângulo entre o eixo trigonal e o vertical e θ o ângulo entre o campo e a projeção do eixo trigonal sobre um plano horizontal. Assim, para que fosse possível medir tanto χ_1 quanto χ_3 , o cristal foi suspenso com $\alpha = 90^\circ$, ou seja, com seu plano de clivagem principal na vertical, e θ foi variado girando o magneto. Os valores máximo e mínimo da força, então, ocorrem para $\theta = 90^\circ$ e $\theta = 0^\circ$ e são proporcionais a χ_1 e $-\chi_3$. Mostramos, na figura 2.24, a dependência com relação à tem-

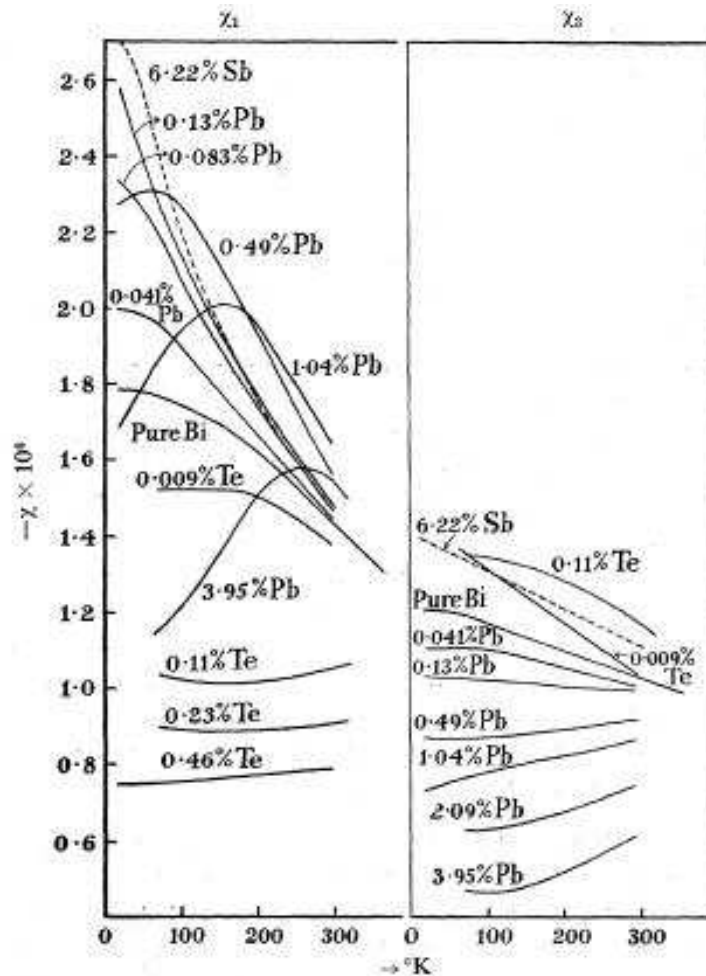


Figura 2.24: A dependência com relação à temperatura de χ_1 e χ_3 para alguns casos típicos de Bi com adição de outros elementos químicos – fonte: referência 45.

peratura de χ_1 e χ_3 para alguns casos típicos. Notamos que a adição de antimônio, que é o nosso interesse neste trabalho, torna a liga mais diamagnética que a maioria das outras ligas e, além disso, que a redução da temperatura, ou seja, quando nos aproximamos da situação de densidade de estados zero no nível de Fermi, mencionada acima, aumenta ainda mais o

diamagnetismo do sistema. Notamos, também, variando a concentração de antimônio, que a intensidade do sinal diamagnético do sistema é proporcional à concentração de antimônio na amostra – figura 2.25 – uma vez mais corroborando a observação acerca da densidade de

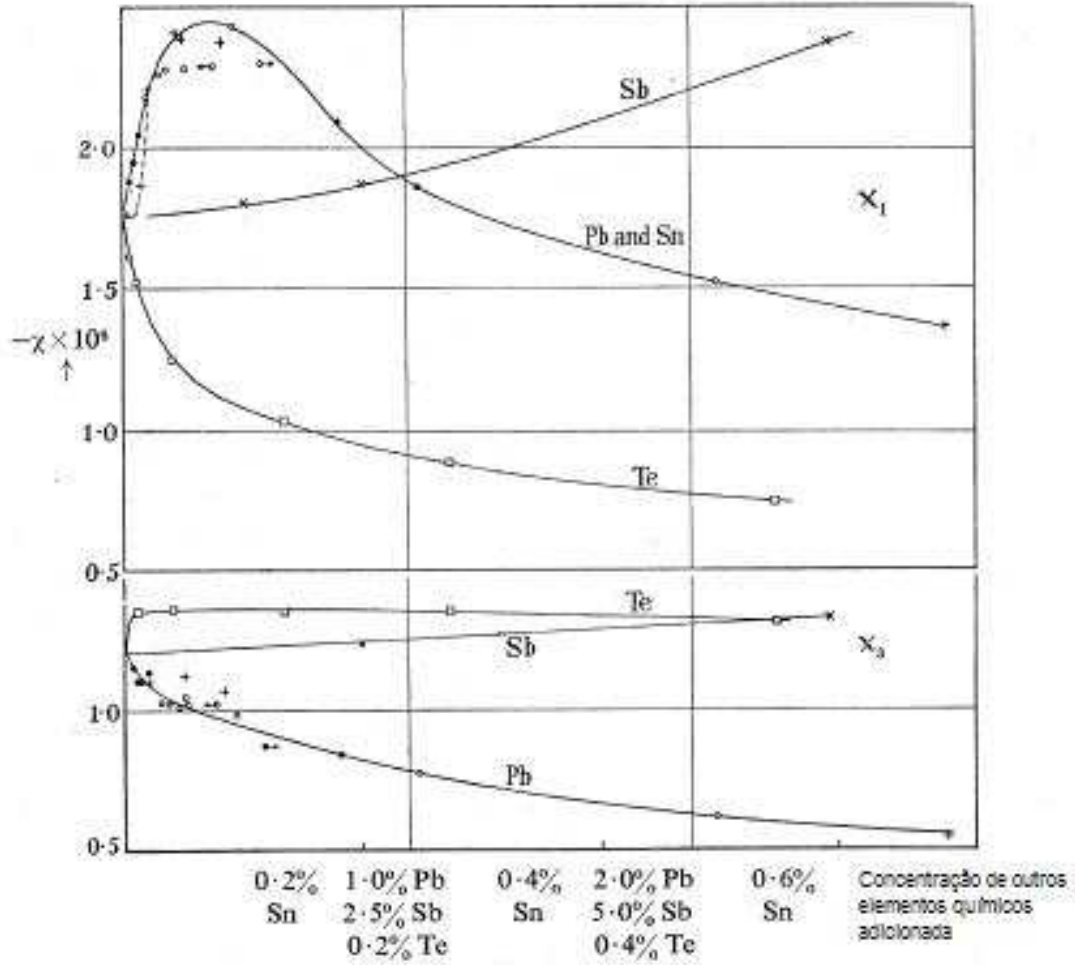


Figura 2.25: A dependência com relação à concentração de outros elementos químicos adicionados: ● Bi-Pb (*parent alloy 1*); ○ Bi-Pb (*parent alloy 2*); + Bi-Sn; × Bi-Sb; □ Bi-Te. Todas as porcentagens são atômicas – fonte: referência 45.

estados nula no nível de Fermi, já que, como mencionamos na seção 2.4, a adição de antimônio leva o sistema até cada vez mais próximo à ocorrência de um ponto de Dirac, ou seja, densidade de estados zero no nível de Fermi, o que ocorre para concentrações pouco acima de 7% de antimônio.

2.6 Transições metal-isolante (MIT) e reentrante isolante-metal (IMT)

Foi observada, também, transição metal-isolante (MIT)[†] em baixos campos magnéticos e um reentrante isolante-metal em campos magnéticos mais altos, em amostras de Bi policristalino⁵² (figura 2.26). A análise dos dados dessa transição mostra que a transição metal-isolante

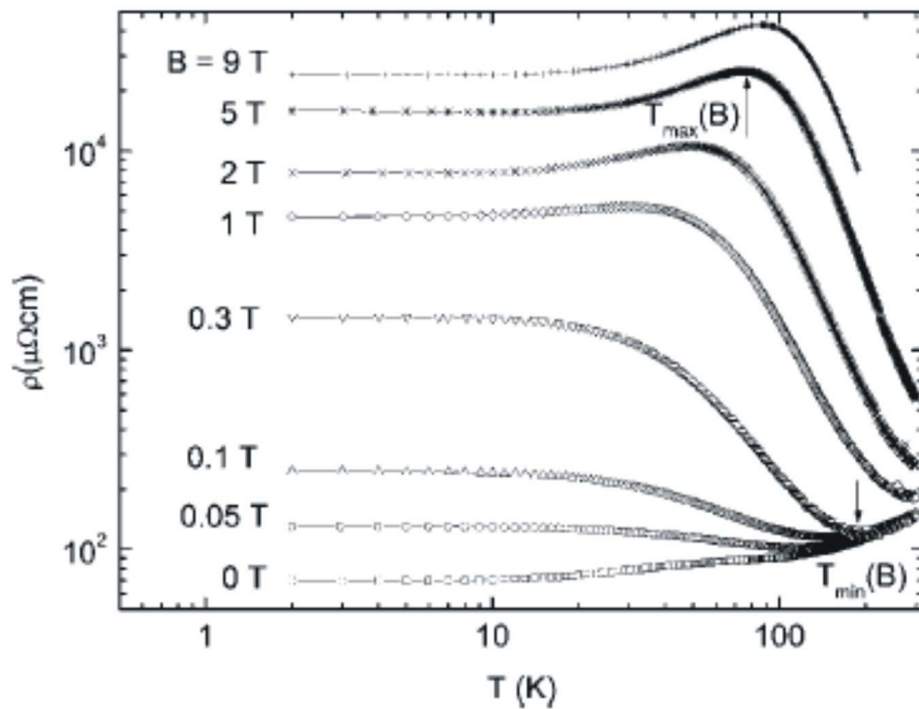


Figura 2.26: A resistividade, medida com vários valores de campo magnético aplicado paralelamente ao eixo cristalográfico c . $T_{\min}(B)$ e $T_{\max}(B)$ identificam a temperatura em que ocorrem as transições metal-isolante e isolante-metal, respectivamente – fonte: referência 52.

pode ser bem descrita utilizando a lei de escala para uma transição metal de Bose-isolante⁵³, conforme se pode ver na figura 2.27, com metal de Bose um sistema de elétrons emparelhados, sem coerência em fase. Essa lei de escala é dada pela equação 2.7, com z e ν dois expoentes críticos e $\delta = B - B_{cr}$, sendo B_{cr} o campo de *crossover* em que ocorre a transição:

[†]Definimos **metal** como um material em que $d\rho/dT > 0$ e **isolante** como um material em que $d\rho/dT < 0$.

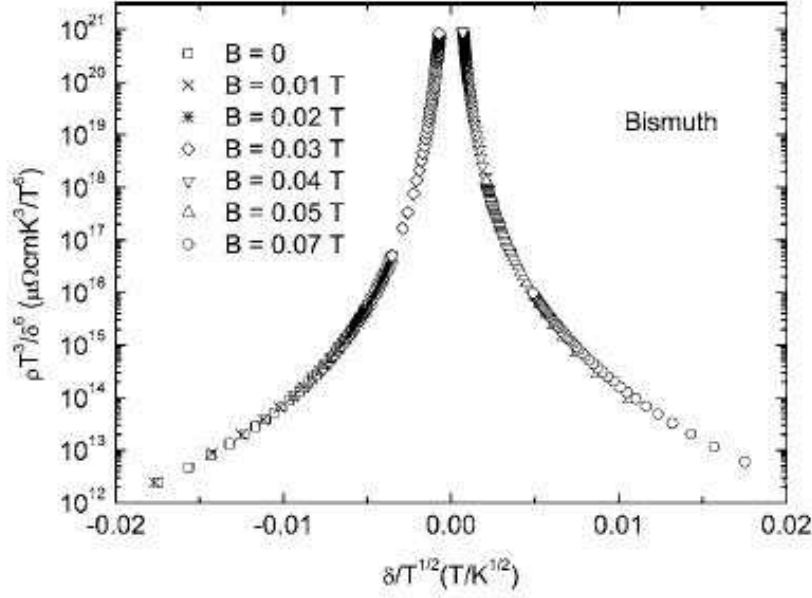


Figura 2.27: Análise de escala da transição metal de Bose-isolante da resistividade $\rho(T, H)$ medida para Bi. $\delta = B - B_{cr}$, $B_{cr} = 0.035$ T, $z = 1$ e $\nu = 2$ – fonte: referência 52.

$$R \left[\frac{T^{1/z\nu}}{\delta} \right]^{v(z+2)} = f(\delta/T^{1/z\nu}) \quad (2.7)$$

A ocorrência de pareamento é corroborada pela medida de momento magnético em função da temperatura, para essa mesma amostra, em que o diamagnetismo extra é suprimido, aproximadamente, no mesmo campo em que se tem a transição metal-isolante (figura 2.28). A possível ocorrência das *flat bands*, conforme mencionado na seção 2.4, também favorece o pareamento.

O reentrante metálico pode ser compreendido como o surgimento de correlações supercondutoras devido ao aumento da densidade de estados resultante da quantização dos níveis de Landau, para altos campos magnéticos, segundo a teoria de Tesanovic e Rasolt⁵⁴ (a teoria BCS mostra que a temperatura crítica T_C aumenta com $N(\mathcal{E}_F)$) e esquematizado na figura 2.29.

Ambas as transições, MIT e IMT, foram observadas, também, em Sb⁵⁶, conforme mostrado na figura 2.30 e podem ser compreendidas segundo os mesmos mecanismos.

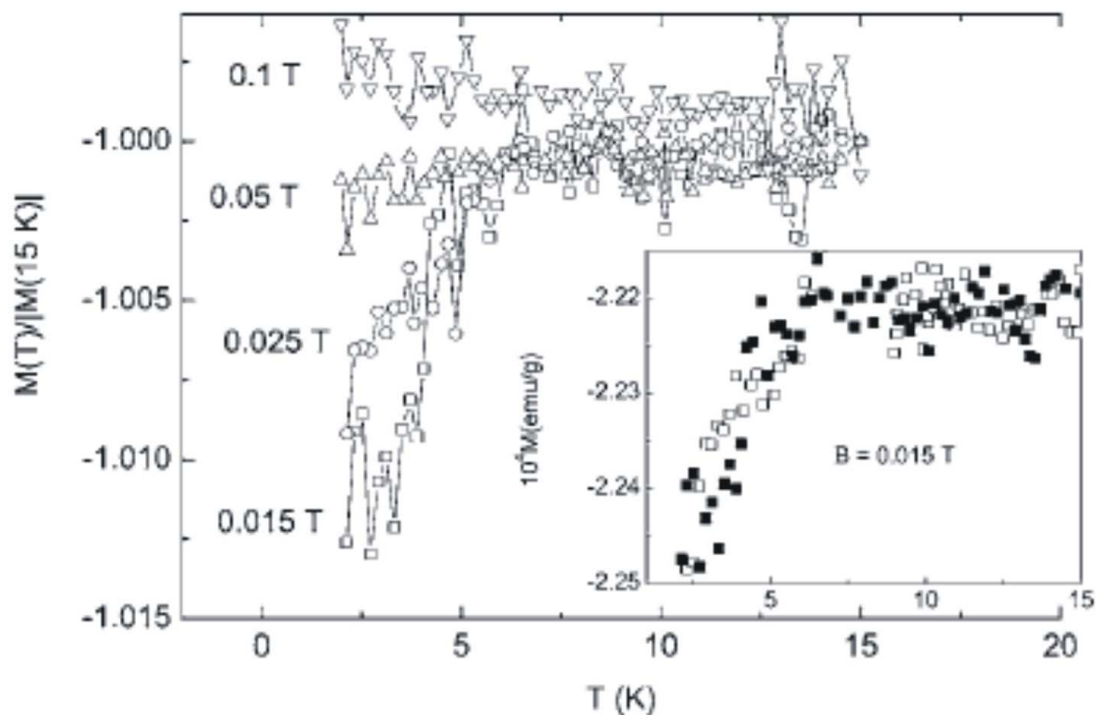


Figura 2.28: Magnetização reduzida $M(T)/|M(T = 15 \text{ K})|$ em função da temperatura, medida para vários campos magnéticos aplicados paralelamente ao eixo c . O inset mostra $M(T)$ medido nos regimes *zero field cooling* (\square) e *field cooled on cooling* (\blacksquare), com $B = 0.015 \text{ T}$ – fonte: referência 52.

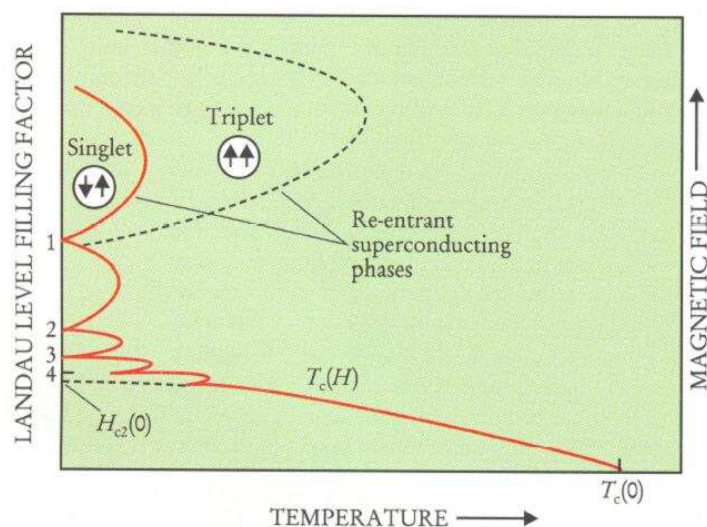


Figura 2.29: Representação esquemática do reentrante isolante-metal, conforme mostrado na referência 55. Com o aumento do fator de preenchimento dos níveis de Landau, que mede a ocupação dos níveis, aparecem fases supercondutoras reentrantes, responsáveis por uma queda da resistência para baixas temperaturas e altos campos, que podem ser tanto singlete quanto tripleto.

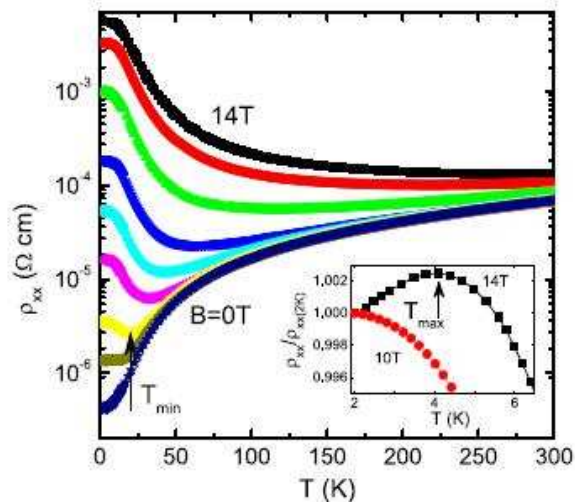


Figura 2.30: A dependência com a temperatura da resistividade longitudinal para Sb, com o campo magnético paralelo ao eixo c . Da curva inferior para a superior, os campos magnéticos são 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 e 14 T, respectivamente. O *inset* mostra em mais detalhes a região de baixas temperaturas, com ρ_{xx} normalizado em relação ao valor para 2 K. T_{\min} (T_{\max}) é a temperatura em que ρ_{xx} passa por um mínimo (máximo) – fonte: referência 55.

Referências - capítulo 2

- [1] Bismuto. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Bismuto>.
- [2] Antimônio. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Antimônio>.
- [3] Strained and Unstrained Bi(1-x)Sb(x) Superlattice Thermoelectrics. <http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA390859&Location=U2&doc=GetTRDoc.pdf>.
- [4] M. H. Cohen. *Physical Review*, 121:387, 1961.
- [5] Philip Hofmann. The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties, november 2005.
- [6] Semimetal. <http://en.wikipedia.org/wiki/Semimetal>.
- [7] W. Y. de Haas and P. M. van Alphen. *Proc. R Acad. Sci.*, 33:1106, 1930.
- [8] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.

- [9] X. Gonze, J.-P. Michenaud, and J.-P. Vigneron. *Phys. Rev. B*, 41:11827, 1990.
- [10] Yi Liu and Roland E. Allen. *Phys. Rev. B*, 52:1566, 1995.
- [11] G. Jezequel, Y. Petroff, R. Pinchaux, and F. Yndurain. *Phys. Rev. B*, 33:4352, 1986.
- [12] A. Tanaka, M. Hatano, K. Takahashi, H. Sasaki, S. Suzuki, and S. Sato. *Phys. Rev. B*, 59:1786, 1999.
- [13] J. M. Ziman. *Principles of the theory of solids*. Cambridge University Press, 1972.
- [14] P. A. Wolff. *J. Phys. Chem. Solids*, 25:1057, 1964.
- [15] H. Kohno, H. Yoshioka, and H. Fukuyama. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 61:3462, 1992.
- [16] I. A. Luk'yanchuk and Y. Kopelevich. *Phys. Rev. Letters*, 93:166402, 2004.
- [17] S. Y. Zhou, G. H. Gweon, and A. Lanzara. *Ann. Phys.*, 321:1730, 2006.
- [18] S. Y. Zhou, G. H. Gweon, J. Graf, A. V. Fedorov, C. D. Spartaru, R. D. Diehl, Y. Kopelevich, D. H. Lee, Steven G. Louie, and A. Lanzara. *Nature Physics*, 2:595, 2006.
- [19] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. *Nature*, 438:197, 2005.
- [20] Yuanbo Zhang, Yan-Wen Tan, Horst L. Stormer, and Philip Kim. *Nature*, 438:201, 2005.
- [21] Lu Li, J. G. Checkelsky, Y. S. Hor, C. Uher, A. F. Hebard, R. J. Cava, and N. P. Ong. *Science*, 321:547, 2008.
- [22] L. M. Falicov and P. J. Lin. *Phys. Rev.*, 141:562, 1966.
- [23] W. R. Datars and J. Vanderkooy. *IBM J. Res. Develop.*, 8:247, 1964.
- [24] L. R. Windmiller and M. G. Priestley. *Solid State Commun.*, 3:199, 1965.

- [25] B. Weitzel and H. Micklitz. *Phys. Rev. Letters*, 66:385, 1991.
- [26] C. Vossloh, M. Holdenried, and H. Micklitz. *Phys. Rev. B*, 58:12422, 1998.
- [27] F. M. Muntyanu, A. Gilewski, K. Nenkov, J. Warchulska, and A. J. Zaleski. *Phys. Rev. B*, 73:132507, 2006.
- [28] B. T. Matthias, A. Jayaraman, T.H. Geballe, K. Andres, and Corenzwit. *Phys. Rev. Lett.*, 17:640, 1966.
- [29] D. V. Gitsu, A. D. Grozav, V. G. Kistol, N. I. Leporda, and F. M. Muntyanu. *JETP Lett.*, 55:403, 1992.
- [30] O. I. Shklyarevskii, A. M. Duiff, A. G. M. Jansen, and P. Wyder. *Phys. Rev. B*, 34:1956, 1986.
- [31] M. A. Il'ina and E. S. Itskevich. *JETP Letters*, 11:15, 1970.
- [32] J. Wittig. *J. Phys. Chem. Solids*, 30:1407, 1969.
- [33] T. R. R. McDonald, E. Gregory, G. S. Barberich, D. B. McWhan, T. H. Geballe, and G. W. Hull Jr. *Phys. Lett.*, 14:16, 1965.
- [34] L. Esaki and P. J. Stiles. *Phys. Rev. Lett.*, 15:152, 1965.
- [35] F. M. Muntyanu, A. Gilewski, K. Nenkov, A. Zaleski, and V. Chistol. *Solid State Comm.*, 147:183, 2008.
- [36] Shuichi Murakami. *Phys. Rev. Letters*, 97:236805, 2006.
- [37] Toru Hirahara, Gustav Bihlmayer, Yusuke Sakamoto, Manabu Yamada, Hidetoshi Miyazaki, Shin ichi Kimura, Stefan Blügel, and Shuji Hasegawa. *Phys. Rev. Lett.*, 107:166801, 2011.

- [38] D. Hsieh, L. Wray, D. Qian, Y. Xia, J. H. Dil, F. Meier, L. Patthey, J. Osterwalder, G. Bihlmayer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. *New Journal of Physics*, 12:125001, 2010.
- [39] Peng-Fei Zhang, Wenhui Duan, Jian Wu, and Zheng Liu. *cond-mat* 1203:3379.
- [40] M. Z. Hasan and C. L. Kane. *Rev. Mod. Physics*, 82:3045, 2010.
- [41] M. Cankurtaran, H. Çelik, and T. Alper. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 16:853, 1986.
- [42] A. A. Taskin and Yoichi Ando. *Phys. Rev. B*, 80:085303, 2009.
- [43] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. A. Hasan. *Nature*, 452:970, 2008.
- [44] N. Ganguli and K. S. Krishnan. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 117:168, 1941.
- [45] D. Schoenberg and M. Z. Uddin. *Proc. R. Soc. London A*, 156:687, 1936.
- [46] D. Schoenberg and M. Z. Uddin. *Proc. R. Soc. London A*, 156:701, 1936.
- [47] L. Wehrli. *Phys. Kondens. Mater.*, 8:8, 1968.
- [48] J. W. McClure. *Phys. Rev.*, 119:606, 1960.
- [49] H. Fukuyama and R. Kubo. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 28:570, 1970.
- [50] Yuki Fuseya, Masao Ogata, and Hidetoshi Fukuyama. *Phys. Rev. Lett.*, 102:066601, 2009.
- [51] H. Fukuyama. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 76:043711, 2007.
- [52] Y. Kopelevich, J. C. Medina-Pantoja, R. R. da Silva, and S. Moehlecke. *Phys. Rev. B*, 73:165128, 2006.
- [53] D. Das and S. Doniach. *Phys. Rev. B*, 64:134511, 2001.

- [54] Z. Tesanovic and M. Rasolt. *Phys. Rev. B*, 39:2718, 1989.
- [55] G. Boebinger. *Phys. Today*, 49:36, June 1996.
- [56] Z. Li, G. Li, N. L. Wang, and J. L. Wuo. *J. Phys.: Condens. Matter*, 20:235232, 2008.

Capítulo 3

Técnicas experimentais

3.1 Magnetotransporte

Realizamos medidas de transporte utilizando a técnica padrão dos quatro contatos (em que se aplica corrente por dois deles e mede-se a diferença de potencial entre os outros dois), a fim de eliminar a influência dos contatos: a aplicação de corrente sobre a amostra por dois dos terminais pode ser modelada por dois resistores em série, um representando os contatos e o outro a amostra; a corrente que flui por ambos, entretanto, é a mesma e, como a voltagem é medida sobre a amostra e não há corrente fluindo pelo voltímetro (num voltímetro ideal, $R \rightarrow \infty$), temos a certeza de que a voltagem medida é, somente, a queda de potencial devida à amostra; é como se tivéssemos colocado nosso voltímetro, somente, sobre um dos resistores da associação em série, já mencionada, exatamente aquele que corresponde à amostra.

Os contatos elétricos na amostra foram preparados com tinta prata com epóxi: a tinta prata é o meio condutor, o papel do epóxi é, somente, facilitar a secagem do contato, que pode ser acelerada colocando-se a amostra sob uma lâmpada de alta potência ou em um forno, a uma temperatura de cerca de 200°C, por, aproximadamente, 10 minutos, mas podemos proceder, também, com metais maleáveis, como índio, e, mediante uma leve pressão sobre a amostra, o metal se fixa a ela. A forma como se dispõe os contatos na amostra depende da finalidade

da medida.

3.1.1 Plataforma PPMS (Physical Properties Measurement System), Criostatos de He⁴ e He³ Janis e Criostato de Ciclo Fechado de He Janis

Utilizamos as plataformas PPMS-9 (figura 3.1) e PPMS-14 (figura 3.2), fabricadas pela Quantum Design. Ambas dispõem de uma bobina supercondutora (refrigerada por um banho de hélio-4 líquido) que permite aplicar campo magnético na faixa $|B| < 9$ T e $|B| < 14$ T, respectivamente. Ao realizarmos medidas de transporte no PPMS, trabalhamos, sempre, com correntes alternadas (ac) em baixas frequências (1 Hz), ou seja, quase dc.



Figura 3.1: O PPMS, modelo PPMS-9 (Quantum Design), utilizado neste trabalho.

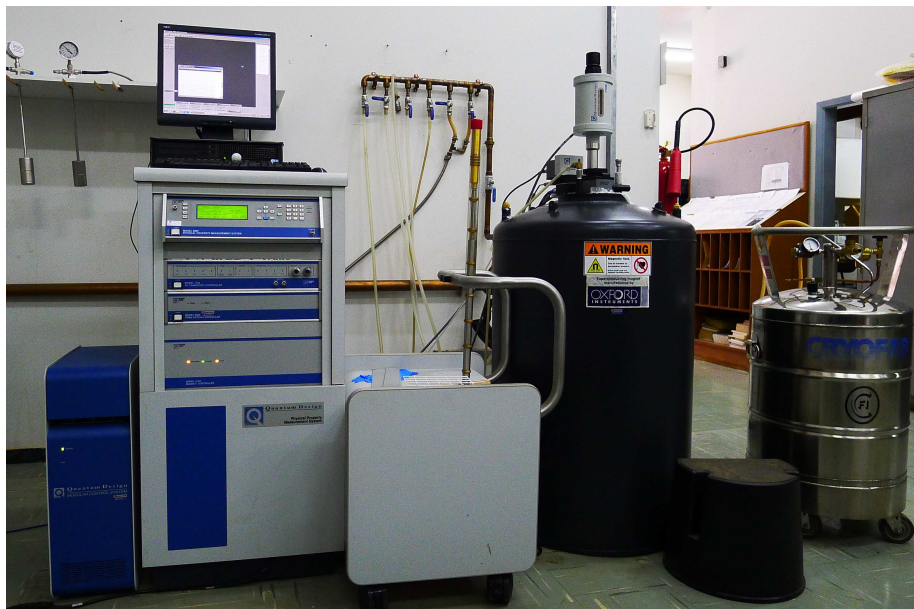


Figura 3.2: O PPMS, modelo PPMS-14 (Quantum Design), utilizado neste trabalho.

Ambos os PPMSs também permitem a medição de outras grandezas: calor específico, condutividade térmica, magnetização ou susceptibilidade, bem como, por exemplo, a dependência da resistência em relação à orientação do campo magnético (rotação da amostra). O PPMS-9 dispõe, também de um *insert* de He^3 , que permite atingir temperaturas tão baixas quanto 300 mK, e o PPMS-14 dispõe de um refrigerador de diluição, que permite medir calor específico em temperaturas tão baixas quanto 50 mK. Todas as medidas são realizadas em atmosfera de hélio gasoso a baixa pressão.

Também foram feitas medidas em um criostato Janis He^4 (figura 3.3), que permite variar a temperatura entre 2 K e 300 K e aplicar campos entre -9 T e 9 T , em um criostato Janis He^3 (figura 3.4), operando, essencialmente como o de He^4 , porém em temperaturas tão baixas quanto 300 mK, e em um criostato de ciclo fechado de He (figura 3.5), que não requer He líquido, operando entre 5 K e 300 K, sem magneto, mas com uma janela óptica, que permite a incidência de luz e, assim, estudar as propriedades de amostras fotossensíveis. Os procedimentos para as medidas nesses criostatos são, essencialmente, os mesmos que no PPMS, embora somente seja possível trabalhar com correntes DC. A fim de automatizar as medidas, existem interfaces, desenvolvidas utilizando a plataforma gráfica LabView.



Figura 3.3: O criostato Janis He⁴.



Figura 3.4: O criostato Janis He³.



Figura 3.5: O criostato de ciclo fechado de hélio.

3.2 Medidas de magnetização - SQUID e VSM

3.2.1 SQUID

O magnetômetro SQUID (Superconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice) é um dispositivo cujo funcionamento baseia-se nas junções Josephson, conforme já mencionado na seção 1.1.4. Feynman, em seu célebre *The Feynman Lectures on Physics*¹ previu a construção de tal magnetômetro, capaz de detectar sinais magnéticos extremamente baixos (da ordem de 10^{-7} emu). O SQUID foi inventado, em 1964, por Robert Jaklevic, John Lambe, Arnold Silver e James Mercereau, nos “Ford Research Labs”².

No SQUID, utiliza-se duas junções Josephson conectadas em paralelo, como mostrado na figura 3.6, em que a e b são duas junções diferentes, conectadas em paralelo. Os terminais P e Q são conectados a um amperímetro. A corrente externa, J_{total} , será a soma da corrente que flui em cada junção, as quais denotaremos por J_a e J_b . O valor máximo de J para duas junções idênticas será dado, segundo a teoria, por:

$$J_{\text{máx}} = 2J_0 \left| \cos \frac{e\Phi}{\hbar} \right|. \quad (3.1)$$

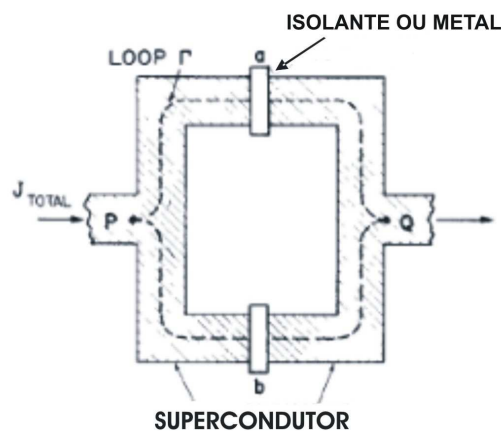


Figura 3.6: Duas junções Josephson conectadas em paralelo – fonte: referência 1.

Vemos que a corrente máxima varia com Φ e seu valor máximo ocorrerá quando $\Phi = n\pi\hbar/ce = n \cdot 2 \times 10^{-7} \text{ Oe} \cdot \text{cm}^2$, com n um número inteiro. Isto corresponde aos quanta de fluxo, que ocorrem num supercondutor³. Vemos que há uma interferência quântica entre ambas as junções. Assim, se medirmos a corrente em função do campo magnético aplicado, observaremos uma série de picos, como mostrado na figura 3.7. Se um par de junções for envolvido em uma região de 1 mm^2 , os máximos da curva estarão separados por $2 \times 10^{-6} \text{ Oe}$. Podemos medir uma distância de cerca de $1/10$ da separação entre as junções e, dessa forma, detectar campos magnéticos tão pequenos quanto $2 \times 10^{-7} \text{ Oe}$, ou, mesmo, medir campos mais intensos, dentro dessa precisão. O SQUID mede o momento magnético movimentando

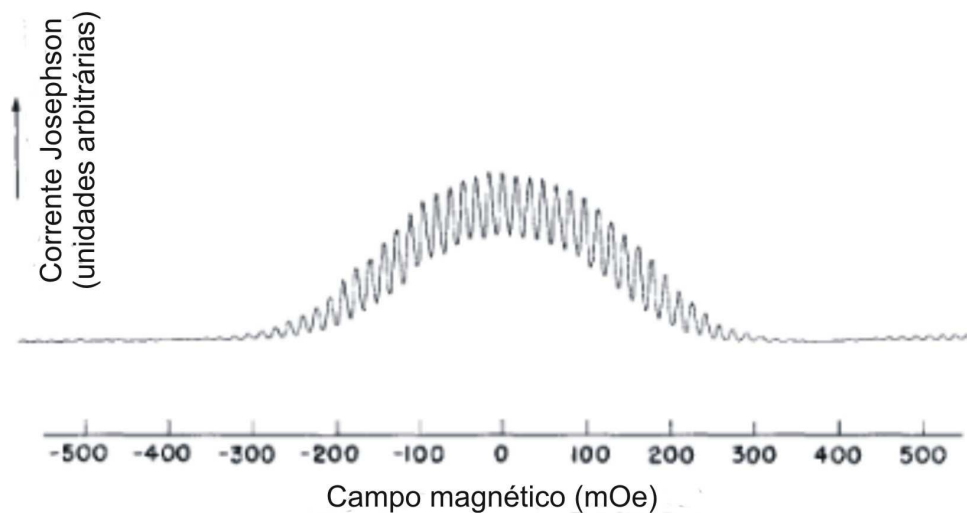


Figura 3.7: A corrente que flui por duas junções Josephson em função do campo magnético na região entre ambas as junções – fonte: referência 1.

a amostra entre as bobinas e determinando, assim, a corrente máxima $J_{\text{máx}}$. A partir de $J_{\text{máx}}$, obtém-se o fluxo magnético Φ e, deste, o momento magnético.

O SQUID foi utilizado, neste trabalho, para medir o sinal magnético das nossas amostras, mas há pesquisadores da área de Física Médica que empregam o SQUID para medir o sinal magnético emitido por partes do corpo humano e, assim, tirar conclusões acerca, por exemplo, de processos neurológicos.

Utilizamos um magnetômetro SQUID, modelo MPMS-5, fabricado pela Quantum Design

(figura 3.8). Realizamos, basicamente, dois tipos de experimento:



Figura 3.8: O SQUID, modelo MPMS-5, da Quantum Design, utilizado neste trabalho.

- 1) medida do momento magnético em função da temperatura ($M \times T$) – instalamos a amostra e resfriamos o sistema até a temperatura mínima desejada, sem aplicar campo magnético. Então, aplicamos o campo desejado ($-5 \text{ T} \leq B \leq 5 \text{ T}$) e aumentamos lentamente a temperatura até a temperatura máxima desejada, medindo a magnetização da amostra em intervalos de temperatura pré-estabelecidos (este é o processo ZFC, do Inglês *zero field cooling*). Depois, diminuimos a temperatura novamente, ainda com o campo aplicado, e medimos a magnetização em função da temperatura (processo FCC, do Inglês *field cooled on cooling*). O campo magnético, uma vez aplicado, não é mais alterado;
- 2) medida do momento magnético contra campo magnético ($M \times B$) – em uma tempera-

tura fixa, medimos o momento magnético para diferentes valores de campo, começando em zero, até um certo valor máximo $B_{\text{máx}}$, em intervalos pré-estabelecidos. Diminuímos, então, o campo até $-B_{\text{máx}}$ e, posteriormente, tornamos a aumentá-lo até $B_{\text{máx}}$ (este ciclo completo é o que chamamos de *loop* de histerese).

O procedimento para as medidas consiste em, primeiramente, fixar a amostra em um tubo (canudo de refrigerante) incolor (a tinta utilizada na pintura pode apresentar uma resposta magnética que introduza um *background* indesejado na medida), esquematizado na figura 3.9. Por meio de uma vareta metálica a amostra é colocada dentro do vaso de *dewar* que contém

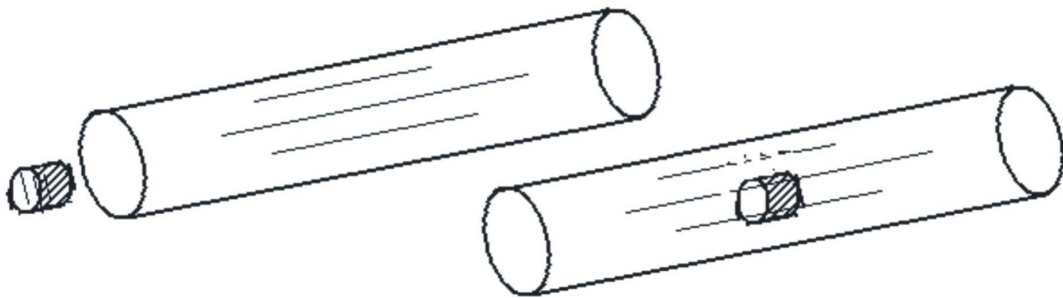


Figura 3.9: Montagem da amostra no tubo de plástico para medidas de magnetização.

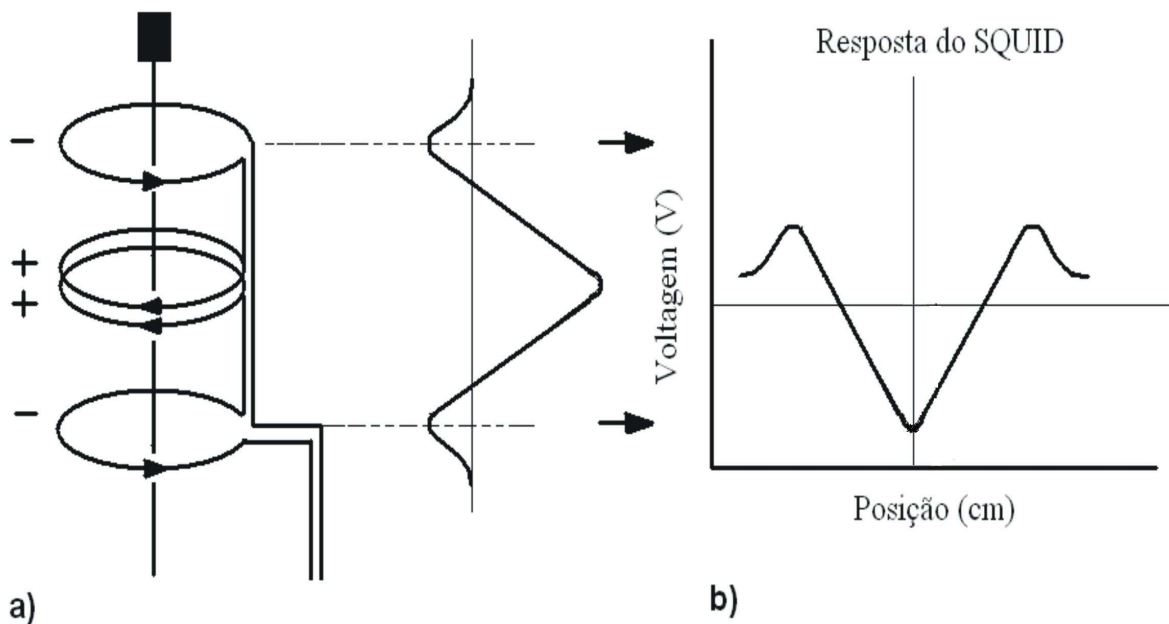


Figura 3.10: Esquema das bobinas do magnetômetro SQUID (a) e sinal do sensor SQUID em função da posição da amostra (b).

as bobinas, mantidas no estado supercondutor por um banho de hélio-4 líquido. É feito, então, vácuo, a fim de retirar o ar do sistema para, posteriormente, introduzir hélio gasoso a baixa pressão. O processo de medida consiste em mover a amostra repetidamente no interior das bobinas e ler a voltagem no detector SQUID, obtendo, assim, uma varredura. O gráfico da voltagem em função da posição da amostra é mostrado na figura 3.10. A forma da curva é função da geometria das bobinas de detecção usadas no equipamento. As bobinas estão dispostas segundo a configuração de segunda derivada, na qual elas são enroladas no sentido contrário ao das bobinas centrais. Esta configuração rejeita as interferências devido a fontes magnéticas próximas, aumentando a sensibilidade do equipamento. Antes de iniciarmos as medidas, devemos centralizar a amostra para que o sinal seja simétrico no comprimento de varredura.

3.2.2 VSM

VSM, do Inglês *Vibrating Sample Magnetometer*, é uma opção disponível na plataforma PPMS-14T, da Quantum Design (vide figura 3.2). A técnica foi inventada em 1955 por Simon Foner, que, na época, trabalhava no Lincoln Laboratory - MIT⁴. O método é baseado na mudança de fluxo em uma bobina quando a amostra vibra próximo dela. A amostra é posicionada numa ponta de uma vareta e a outra ponta é fixa a um oscilador, como um alto-falante. A amostra vibra em cerca de 80 Hz com uma amplitude de cerca de 0.1 mm em uma direção perpendicular ao campo magnético aplicado. O campo magnético oscilante da amostra induz uma tensão alternada nas bobinas de detecção. A vareta vibratória também possui uma amostra de referência, na forma de um pequeno magneto permanente, próximo à parte superior; o campo magnético oscilante dessa referência também produz uma tensão induzida em duas bobinas de referência. A voltagem nos dois conjuntos de bobinas são comparadas e a diferença é proporcional ao momento magnético da amostra. Este procedimento torna a medida insensível a mudanças na amplitude da vibração e frequência, por exemplo. Uma das muitas possíveis configurações para este tipo de magnetômetro é mostrada na figura 3.11.

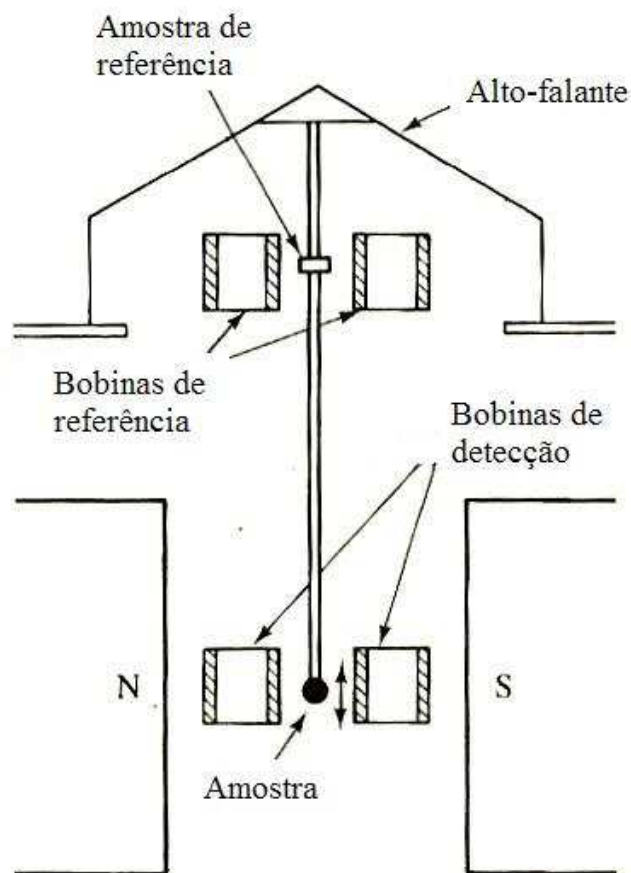


Figura 3.11: Esquema do magnetômetro de Foner (VSM). Fonte: referência 5.

Este método é bastante sensível e versátil, podendo ser utilizado tanto para amostras fracamente magnéticas quanto para fortemente magnéticas e pode detectar uma mudança no momento magnético de 5×10^{-5} emu, que corresponde a uma susceptibilidade em massa de 5×10^{-9} emu para uma amostra de 1 g em um campo magnético de 1 T. Entretanto, os circuitos eletrônicos envolvidos tornam essa técnica mais cara que outros métodos. Além disso, as medidas de VSM não são adequadas para a determinação das curvas de magnetização ou *loops* de histerese para amostras facilmente magnetizáveis ou desmagnetizáveis, conhecidas como *soft magnetic materials*: essas amostras são pequenas e o campo de desmagnetização é, então, muito grande, quando comparado com o campo aplicado, resultando num campo verdadeiro incerto. Essa objeção não é válida para a determinação da magnetização de saturação M_s , dado que não é necessário saber o verdadeiro valor de campo na amostra para

determinar esta grandeza.

3.3 Difração de raios X

A difração de raios X consiste em fazer incidir sobre uma amostra um feixe de raios-X. Simultaneamente, giramos a amostra de um ângulo θ e o detector de um ângulo 2θ . Todas as vezes que um certo conjunto de planos paralelos de átomos da amostra satisfizer a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.2)$$

em que n é um índice inteiro que caracteriza a reflexão, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, θ é o ângulo entre o feixe e os planos em questão e d é a distância entre os planos, observaremos um pico no difratograma (vide figura 3.12 para a definição das grandezas envolvidas). Essa técnica permite, comparando o difratograma obtido com a

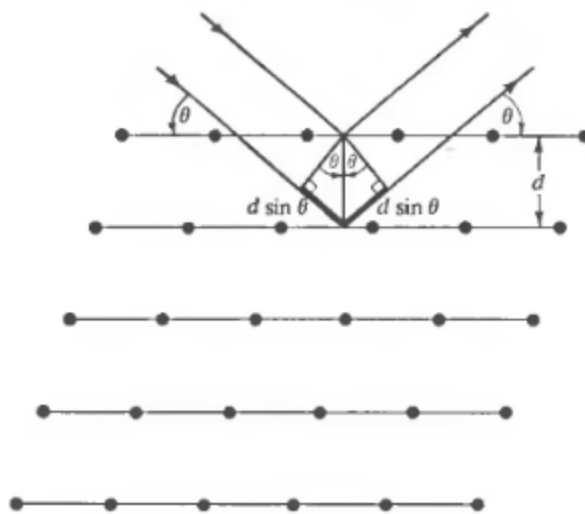


Figura 3.12: Uma reflexão de Bragg devido a uma família particular de planos de rede, separados por uma distância d . Os raios incidentes e refletidos são mostrados para dois planos vizinhos. A diferença de caminho é $2d \sin \theta$, conforme pode ser verificado por simples argumentos geométricos - fonte: referência 6.

literatura, determinar a composição da amostra, uma vez que a posição e a intensidade das linhas são características de cada fase, sendo uma “impressão digital” do material (existem

tabelas com esses picos na literatura).

Utilizamos um difratômetro Phillips (figura 3.13) e a radiação $K\alpha$ emitida por um tubo



Figura 3.13: O difratômetro de raios-X Philips utilizado neste trabalho.

de cobre. O equipamento de que dispomos também permite medir as chamadas “rocking curves”, que consistem em realizar uma varredura com a amostra fixa, movimentando somente o detector, em torno da posição do pico mais intenso do difratograma. Assim, determinamos a largura à meia altura (FWHM, do Inglês: *full width at half maximum*). Para um monocristal, quanto menor o valor angular de FWHM, mais perfeito será o cristal.

Referências - capítulo 3

- [1] R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands. *The Feynman Lectures on Physics*, volume 3. Addison-Wesley Publishing Company, 1963.
- [2] Squid. <http://en.wikipedia.org/wiki/SQUID>.

- [3] V. Z. Kresin and S. A. Wolf. *Fundamentals of Superconductivity*. Plenum Press, New York and London, 1990.
- [4] Vibrating sample magnetometer. http://en.wikipedia.org/wiki/Vibrating_sample_magnetometer.
- [5] B. D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*. Addison-Wesley Publishing Company, 1972.
- [6] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1 Resultados de medidas magnéticas, obtidos para Bi

Realizamos medidas magnéticas, conforme descrito na seção 3.2, utilizando o SQUID, para uma porção de pó de Bi romboédrico Aldrich *as received*, com tamanho de grão de, no máximo, $149\text{ }\mu\text{m}$, com 99.999% de pureza, com as seguintes impurezas, listadas pelo fabricante: Si – 4 ppm, Cu – 2 ppm e Fe – 1 ppm, ao qual nos referiremos, simplesmente, como **pó de Bi**.

Na figura 4.1, mostramos a dependência da magnetização normalizada $M_{\text{ZFC}}(T)/|M_{\text{ZFC}}(60\text{ K})|$, obtida no regime *zero-field cooling* (ZFC), para vários valores de campo magnético. Os resultados mostram uma transição supercondutora que ocorre em cerca de 8.7 K e que independe do campo magnético aplicado. Neste trabalho, a transição supercondutora é definida, sempre, pela intersecção dos prolongamentos lineares da curva imediatamente antes e imediatamente depois da transição, tanto para os dados de magnetização quanto de resistência, como exemplificado na figura 4.2. Vemos, no *inset* à direita, na figura 4.1, os resultados obtidos num ciclo completo: ZFC e posterior FCC (*field-cooling on cooling*). Observa-se que a transição é praticamente imperceptível no regime FCC, o que indica uma fração de Meissner muito pequena, consistente com a ocorrência de supercondu-

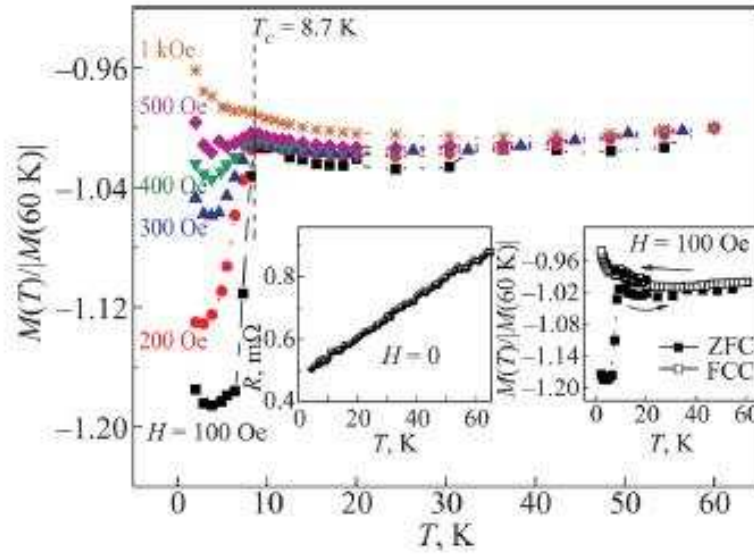


Figura 4.1: A magnetização, normalizada em relação ao valor medido para 60 K, em função da temperatura, para pó de Bi, em vários campos magnéticos, medido sempre no regime ZFC. Observa-se a ocorrência de uma transição supercondutora em $T_C = 8.7$ K. O *inset* à direita demonstra a quase invisibilidade do efeito Meissner, em medidas feitas no regime FCC. O *inset* à esquerda mostra a dependência em relação à temperatura da resistência medida para uma porção desse mesmo pó que foi prensada e na qual foram preparados contatos elétricos.

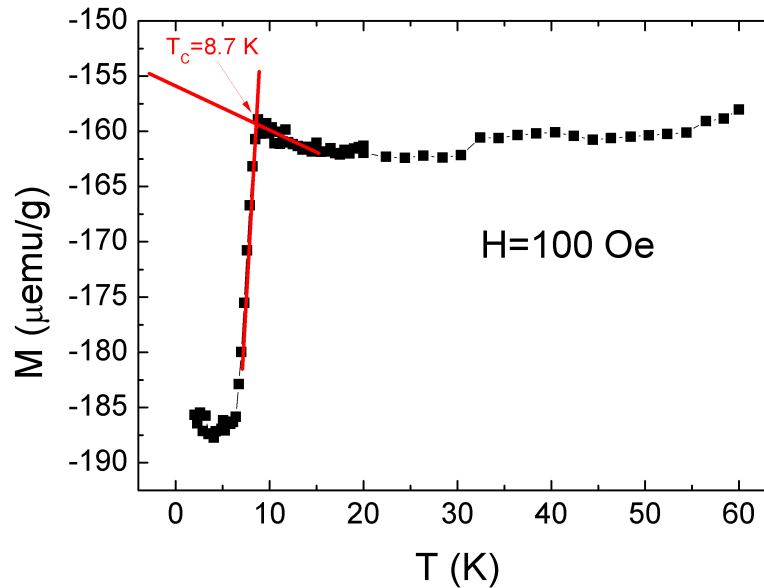


Figura 4.2: O método usado para definir T_C neste trabalho: a transição supercondutora é definida, sempre, pela intersecção dos prolongamentos lineares das curvas imediatamente antes e imediatamente depois da transição.

tividade somente na superfície e/ou com a presença de forte *pinning* dos vórtices. Fazemos uma estimativa da fração supercondutora segundo o raciocínio a seguir. A relação entre o campo magnético aplicado H e a magnetização M é dada pela equação 4.1:

$$B = H + 4\pi M(1 - N_d), \quad (4.1)$$

em que N_d é o chamado *fator de desmagnetização*, que depende da geometria da amostra[†]. Por uma questão de simplicidade, suporemos que $N_d = 0$ (o que, na realidade, seria correto, somente, para um fio), por não ser possível calcular N_d pelo fato de a amostra se encontrar na forma de pó. Em um supercondutor, $B = 0$, de forma que $H = -4\pi M$. Assim, sabendo o valor de H , obtemos a magnetização que mediríamos se toda a amostra se tornasse supercondutora. Como apenas parte da amostra sofre transição, a magnetização medida será menor que esse valor. Ressalte-se que, para fazer essa estimativa, devemos, primeiramente, subtrair da magnetização total a magnetização orbital, que pode ser estimada a partir do valor de m para temperaturas imediatamente acima de T_C . Lembrando que a relação entre a magnetização M e o momento magnético m é dada pela equação:

$$M = \frac{m}{V}, \quad (4.2)$$

com o volume V da amostra estimado a partir da densidade do bismuto ($\rho = 9.78 \text{ g/cm}^3$) e, da definição de densidade $\rho = \mathcal{M}/V$, com \mathcal{M} a massa da amostra. Para 100 Oe e 2 K, temos:

$$\begin{aligned} V &= \frac{\mathcal{M}}{\rho} = 0.0112 \text{ cm}^3 \\ M_{\text{total}} &= -1.88 \times 10^{-3} \text{ G} \\ M_{\text{orbital}} &= -1.61 \times 10^{-3} \text{ G} \end{aligned}$$

[†]Para que as linhas de campo geradas pela magnetização do corpo sejam contínuas, dentro do material elas são contrárias à magnetização; este é o chamado *campo de desmagnetização*, que está relacionado à magnetização pela expressão $H_d = N_d M$ e, para uma esfera, por exemplo, vale $N_d = 4\pi/3$ – referência 1.

$$\begin{aligned}
M_{\text{supercondutor}} &= M_{\text{total}} - M_{\text{orbital}} \\
M_{\text{supercondutor}} &= -2.7 \times 10^{-4} \text{ G} \\
M_{\text{total}} &= -\frac{H}{4\pi} = -7.96 \text{ G} \\
\text{fração supercondutora} &= \frac{2.7 \times 10^{-4}}{7.96} \sim 10^{-3} \%
\end{aligned}$$

O *inset* à esquerda, na figura 4.1 não revela assinatura de transição supercondutora, indicando que a supercondutividade deve, de fato, ser localizada dentro de grãos supercondutores desacoplados ou ilhas grandes o suficiente para conter vórtices. Conforme se pode ver na figura 4.3, não se observa, no difratograma de raios X (geometria $\theta - 2\theta$) para o mesmo pó,

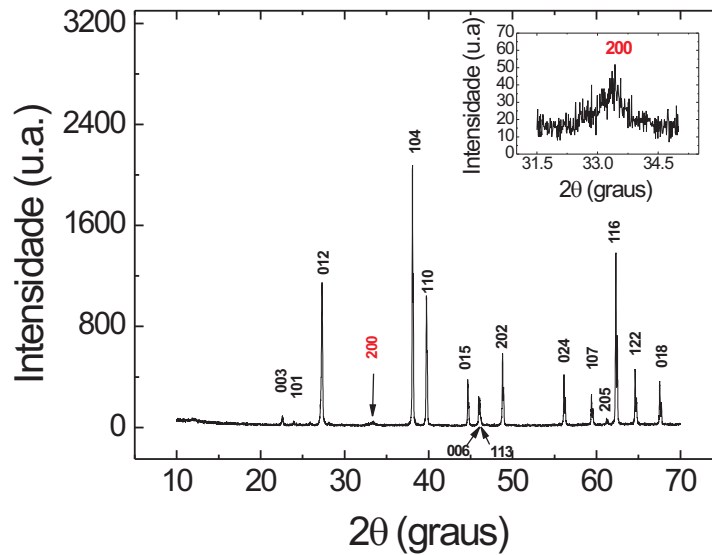


Figura 4.3: Difratograma de raios X para o pó de Bi Aldrich, mostrando assinatura da fase romboédrica A7 do Bi e um pico atribuído ao Bi_2O_3 , não supercondutor, mostrado no *inset* em mais detalhes.

fase adicional, além da fase A7 romboédrica e pelo menos 2% de Bi_2O_3 , não supercondutor. Na realidade, o pico de Bi_2O_3 observado é o de índice 200, o segundo mais intenso, o mais intenso praticamente coincide com o pico 012 do Bi e, por essa razão, não pode ser clara-

mente observado, de forma que devemos ter, na realidade, mais do que 2% de Bi_2O_3 . De qualquer forma, trata-se de uma porcentagem várias ordens de grandeza maior que a fração supercondutora estimada e que, conseqüentemente, não é a responsável pela observação de supercondutividade.

Também realizamos medidas da magnetização em função do campo magnético, para várias temperaturas. A porção para baixo campo das isotermas $M_{\text{ZFC}}(H)$, obtidas depois da subtração do diamagnetismo orbital, são mostradas na figura 4.4. Mostramos, também, na

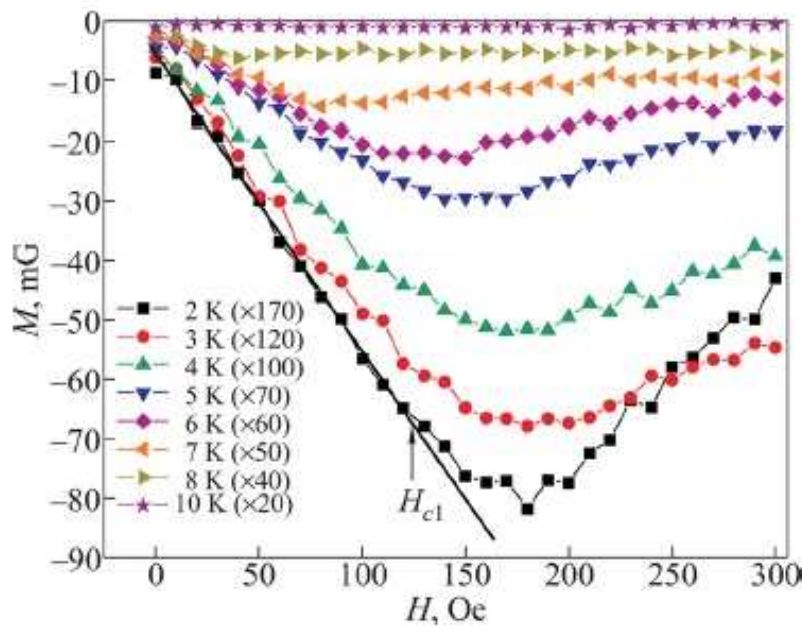


Figura 4.4: A porção para baixos campos das isotermas $M(H)$ obtidas para o pó de Bi, no regime ZFC, após a subtração do diamagnetismo orbital. Os valores da magnetização foram multiplicados pelos fatores mostrados entre parênteses para facilitar a visualização dos dados. O campo crítico $H_{C1}(T)$ foi definido como sendo o campo para o qual os dados se afastam de um comportamento linear, como esquematizado para $T = 2$ K.

figura 4.5, o *loop* completo para 2 K, que deixa evidente se tratar de um supercondutor do tipo-II, com forte *pinning* de vórtices.

A partir dos dados da figura 4.4 é possível determinar o campo crítico $H_{C1}(T)$. Para $H \leq H_{C1}(T)$, $|M_{\text{ZFC}}|$ cresce linearmente com o campo magnético e, quando começa a ocorrer penetração do campo, nota-se um desvio em relação ao comportamento linear. A curva $H_{C1}(T)$ mostrada na figura 4.6 pode ser mais precisamente ajustada pelo modelo de dois-

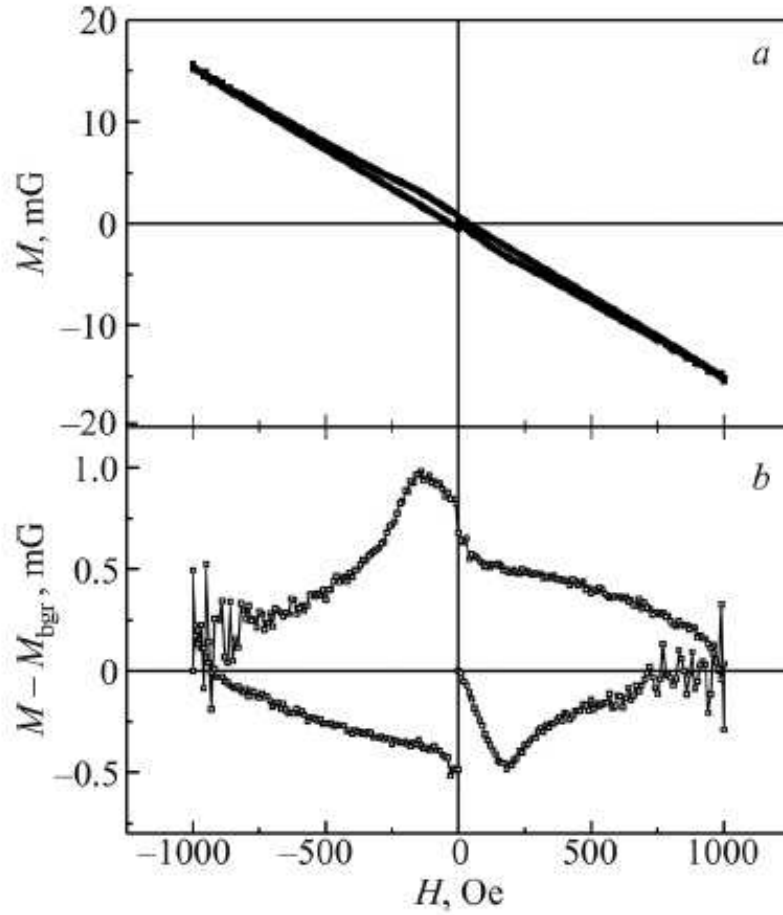


Figura 4.5: (a) O *loop* de magnetização medido, para o pó de Bi em $T = 2$ K; (b) os mesmos dados de (a) depois da subtração do *background* diamagnético $M = \chi H$, com $|\chi| = 0.0151$ mG/Oe. Os resultados mostram que o pó de Bi medido é um supercondutor tipo II com forte *pinning* dos vórtices.

fluidos:

$$H_{C1}(T) = H_{C1}(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^4 \right] \quad (4.3)$$

com $H_{C1}(0) = (129 \pm 1)$ Oe e $T_C = (8.75 \pm 0.05)$ K.

Finalmente, vemos, na figura 4.7, que a supercondutividade desaparece depois de um tratamento térmico, o que é mais uma evidência em favor de um efeito de superfície. Medidas magnéticas realizadas em amostras policristalinas consistindo de blocos cristalinos de tamanho em torno de $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ no plano perpendicular ao eixo trigonal c , mencionadas na seção 2.6, mostram que o aumento da área de superfície em amostras em forma de pó

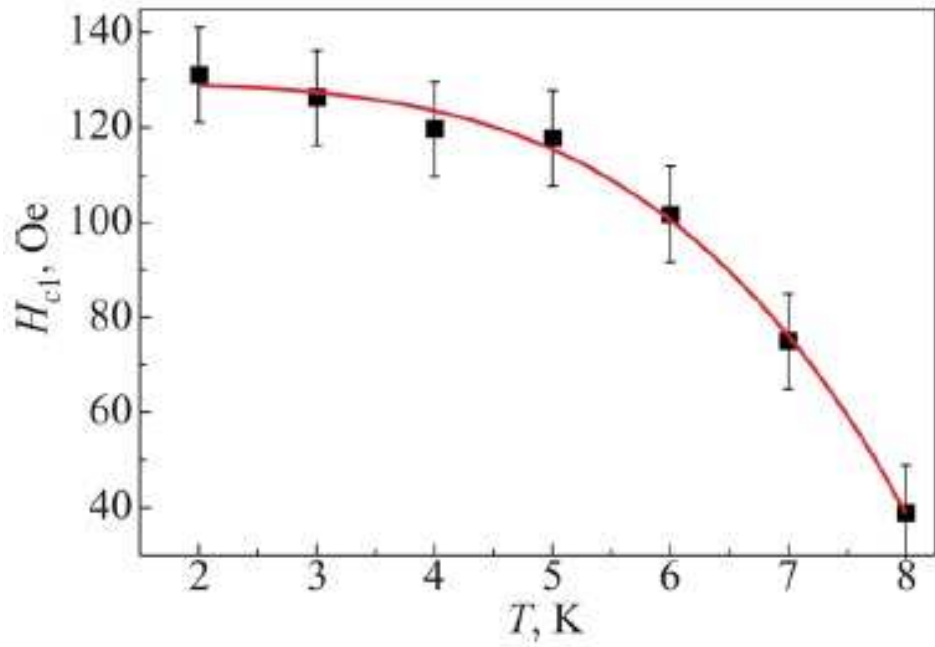


Figura 4.6: O campo crítico H_{C1} do pó de Bi, em função de T , para os dados mostrados na figura 4.4. A linha vermelha corresponde ao ajuste segundo o modelo de dois fluidos, dado pela equação 4.3, com $H_{C1}(0) = (129 \pm 1)$ Oe e $T_C = (8.75 \pm 0.05)$ K.

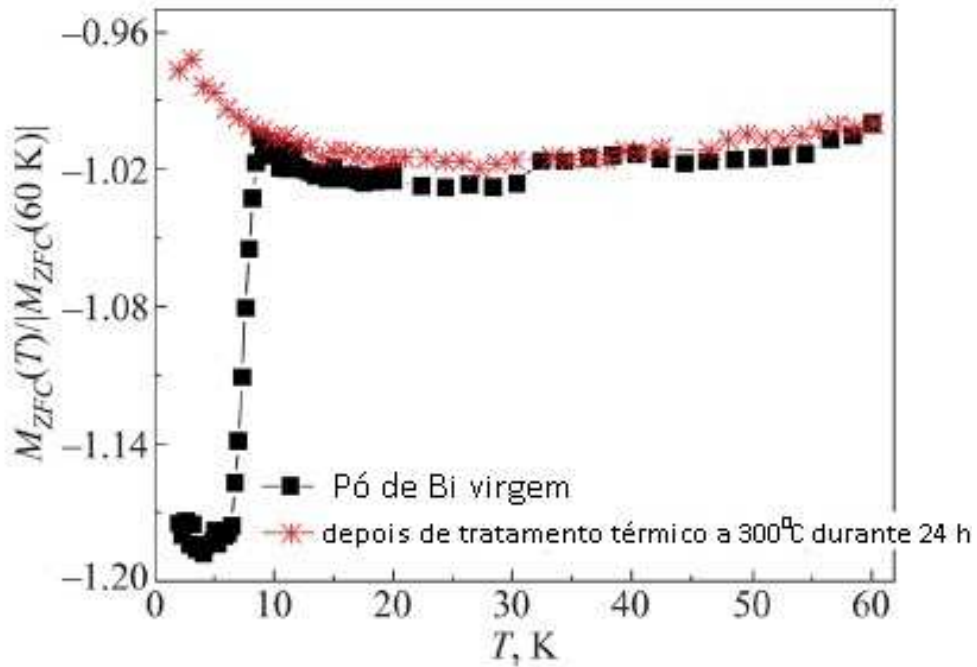


Figura 4.7: A magnetização ZFC normalizada em relação ao valor medido para $T = 60$ K, para o pó de Bi virgem e depois do *annealing* durante 24 h a 300°C , em atmosfera de Ar.

favorece a ocorrência de supercondutividade.

4.2 Resultados de medidas elétricas, obtidos para Bi policristalino

4.2.1 Preparação das amostras

Todas as amostras foram cortadas a partir de uma barra de Bi policristalino. Apesar de policristalina, essa barra contém grandes cristalitos (figura 4.8), o que faz dela quase monocristalina, orientada segundo o eixo c . Conforme podemos observar na figura 4.9, não há sinais de outras fases na amostra.

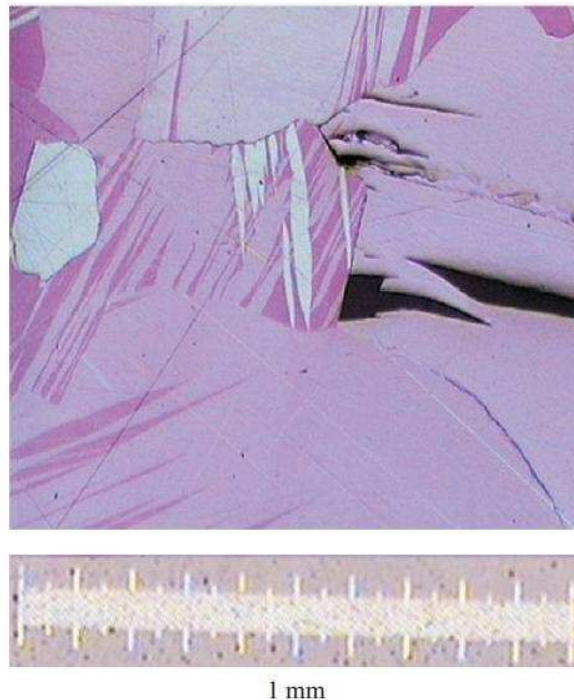


Figura 4.8: Imagem obtida no microscópio óptico do Bi policristalino.

Os contatos foram feitos com tinta prata, como descrito na seção 3.1. Somente quando estudamos a possibilidade de efeito de proximidade, utilizamos, para os contatos pelos quais

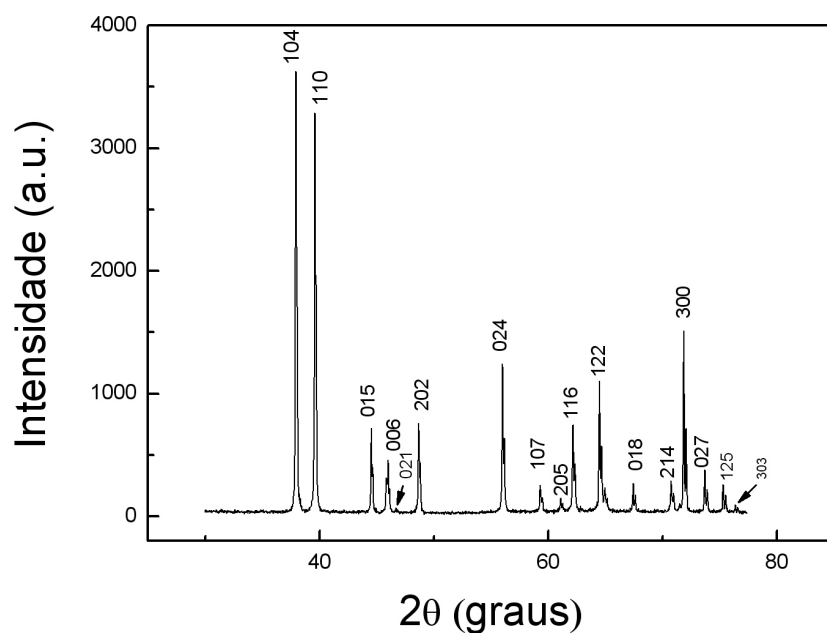


Figura 4.9: Difratoograma de raios X para as nossas amostras de Bi policristalino. Não há sinal de outras fases na amostra além da romboédrica.

aplicamos corrente, uma liga supercondutora, conforme será descrito em mais detalhes quando apresentarmos os resultados para este estudo. Salvo menção em contrário, as medidas foram realizadas segundo a configuração mostrada esquematicamente na figura 4.10. Doravante,

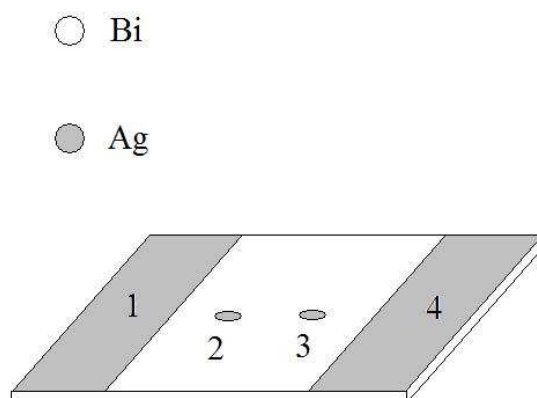


Figura 4.10: A configuração padrão, usada para todas amostras, salvo menção em contrário. Os números de 1 a 4 serão usados para identificar a quais pares de contatos estamos nos referindo.

temos:

$$R_{ij,kl} = \frac{V_{kl}}{I_{ij}} \quad (4.4)$$

em que i, j, k e l são os contatos em que se está aplicando corrente ou medindo voltagem. Medimos, sempre, segundo os métodos de quatro e dois contatos (este último, para o par 1-4 de contatos – vide figura 4.10), a fim de estudar os comportamentos intrínseco da amostra e a influência dos contatos.

4.2.2 Resultados para Bi estudado com contatos de metal normal

Realizamos medidas de voltagem em função da temperatura para amostras de Bi policristalino preparadas a partir da barra citada acima. Um sumário das amostras estudadas é mostrado na tabela 4.1. No decorrer desta seção, nos referiremos a elas, simplesmente, pelo número correspondente na tabela.

Amostra	R_C (Ω) para os contatos externos	R_C (Ω) para os contatos internos	Supercondutora?
1	0.40	0.21	Sim
2	3.13	0.98	Não
3	0.75	0.97	Sim
4	1.05	0.74	Sim
5	0.46	0.53	Sim
6	0.40	0.50	Sim
7	0.44	0.41	Sim

Tabela 4.1: A resistência de contatos R_C para seis amostras de Bi policristalino estudadas. A amostra com resistência de contatos ligeiramente maior não apresentou supercondutividade. Chamamos de **contatos externos** a resistência para o par 1-4 e de **contatos internos** a resistência para o par 2-3 (vide figura 4.10).

Na figura 4.11 mostramos os dados para a amostra 1. Nota-se, primeiramente, tanto nas medidas de quatro (painel **a**) quanto de dois contatos (painel **b**), a ocorrência de transição supercondutora em torno de 8.4 K (temperatura do *onset*) para $B = 0$, embora saiba-se que o Bi romboédrico volumétrico não é supercondutor, pelo menos até 50 mK. A supercondutividade é suprimida pelo campo magnético, como usual. Além disso, observa-se, na figura

4.11(a), um estado de resistência nula abaixo de T_C , indicando um estado supercondutor com percolação. Este estado de resistência nula, por si só, já é uma evidência de que não se trata de um fenômeno relacionado a contaminantes. No painel **b** o estado de resistência nula não é observado, devido à resistência dos contatos, que permanecem sempre num estado normal, mas pode-se notar a transição supercondutora.

Para esta mesma amostra, observou-se, também, que, ao se retirar a amostra do PPMS, a resistência de contatos, antes de cerca de $0.7\ \Omega$, sofreu um ligeiro aumento, para em torno de $0.9\ \Omega$, e não mais observamos transição supercondutora. Trata-se de um fenômeno muito sensível à qualidade dos contatos: um tratamento térmico em O_2 a $250^\circ C$, formando pequena camada superficial de óxido de bismuto Bi_2O_3 , prejudicou a obtenção de contatos de boa qualidade e não mais se observou supercondutividade.

Estes dados nos permitem obter o campo crítico superior $H_{C2}(T)$, como mostrado na figura 4.12. O ajuste linear fornece $dH_{C2}/dT \cong 0.6\text{ kOe/K}$. Usando o resultado de Werthamer-Helfand-Hohenber (WHH)², obtemos $H_{C2} = 0.69(dH_{C2}/dT)T_C \cong 3\text{ kOe}$ e o comprimento de coerência em $T = 0$ dado por $\xi(0) = [\Phi_0/2\pi H_{C2}(0)]^{1/2} \cong 30\text{ nm}$. A extrapolação linear de Ginzburg-Landau fornece $H_{C2} = 4.5\text{ kOe}$. Estes valores estimados para H_{C2} são muito menores que os reportados para Bi até o momento, de cerca de 45 kOe ³, indicando um valor de ξ menor que o usual e, consequentemente, um material muito puro.

Conforme já mencionado no capítulo 2, a ocorrência de supercondutividade na interface entre metais normais tais como Bi, Sb e Bi-Sb foi reportada por Esaki e Stiles já na década de 60⁴. Por outro lado, Matthias et al.⁵ atribuíram as características supercondutoras a uma supercondutividade baseada no próprio Bi. Entretanto, nossos valores para T_C são muito maiores que os valores para fases Bi-Ag, o que corrobora o papel da interface. Isto também fica evidente se observamos, na tabela 4.1, a dramática sensibilidade da supercondutividade em relação à resistência de contatos: uma das amostras, com resistência de contatos da ordem de $3\ \Omega$, não apresentou sinais de supercondutividade, nem em medidas de quatro contatos nem em medidas de dois contatos, ao passo que todas as outras apresentaram supercondutividade,

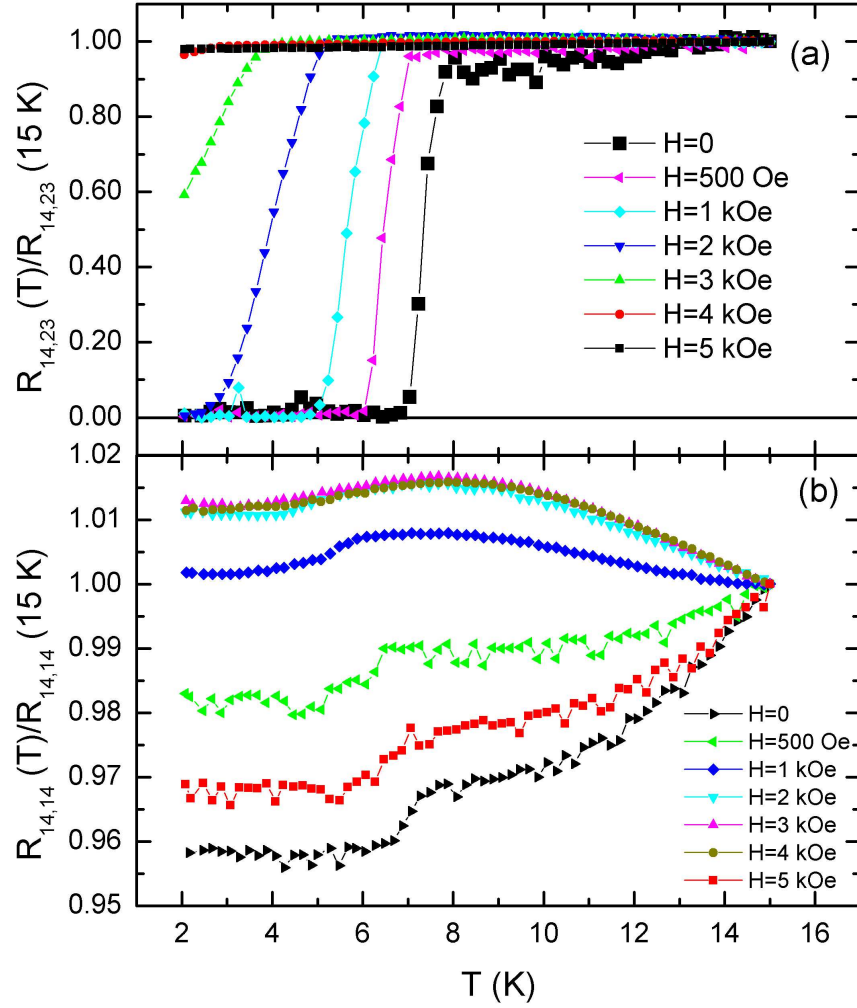


Figura 4.11: A resistência para a amostra 1 da tabela 4.1, normalizada em relação ao valor para $T = 15\text{ K}$, em função da temperatura, medida utilizando quatro contatos de metal normal. O painel superior ilustra a ocorrência do estado de zero resistência para $T < T_C$. $R_{14,23}$ e $R_{14,14}$ são definidos de acordo com a equação 4.4.

pelo menos nas medidas de dois contatos. Mostramos, também, os resultados para as outras amostras com supercondutividade, nas figuras 4.13, 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17. Dessas, somente as amostras 4 e 7 apresentaram, também, sinais de supercondutividade em medidas de quatro contatos, em torno de 3.8 K, como se pode ver nas figuras 4.15 e 4.17. O mais curioso acerca

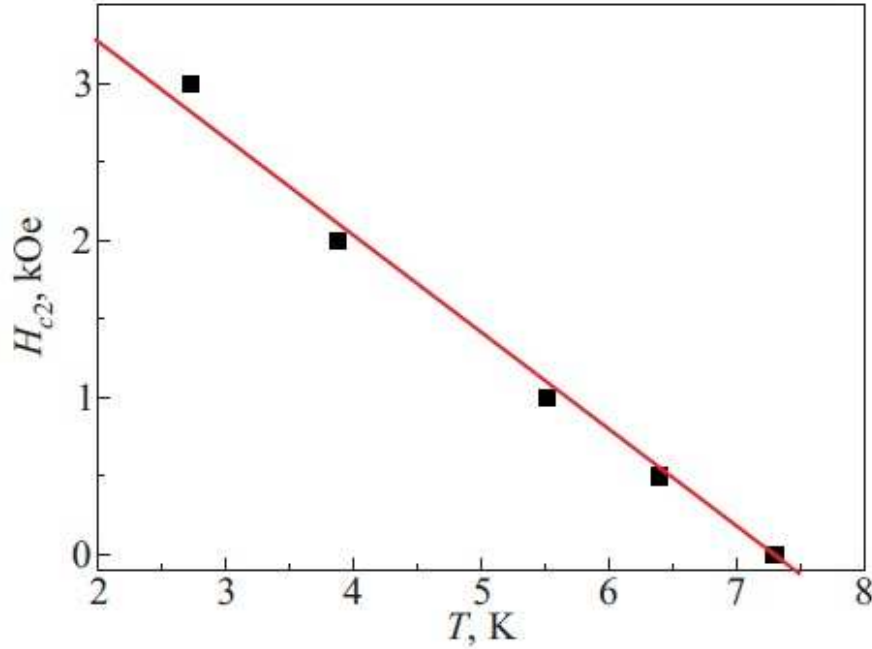


Figura 4.12: O campo crítico superior H_{C2} obtido a partir dos dados da figura 4.11, para a amostra 1 da tabela 4.1. O ajuste linear fornece para a inclinação $dH_{C2}/dT \cong 0.6 \text{ kOe/K}$.

destas duas amostras é que a transição supercondutora somente aparece para campos maiores que zero, o que exclui a possibilidade de contaminação. Isso pode ser devido à ocorrência de uma junção π Josephson entre as regiões supercondutores. Uma junção π Josephson consiste, basicamente, na introdução de uma fase entre π os dois supercondutores, de forma que a equação 1.20 passa a ser escrita $J = J_0 \sin(\delta + \pi)$. Essa fase π pode ter origem numa junção ferromagnética ou antiferromagnética⁶, mas no nosso caso, acreditamos que tenhamos um sistema fora do equilíbrio, situação em que um campo magnético pode, ao contrário do que normalmente ocorre, colaborar para a estabilização da supercondutividade, devido à intensificação dos processos de relaxação⁷. De acordo com Black-Schaffer e Linder⁸ e Ojanen⁹, isso poderia ocorrer, também, em grãos supercondutores com acoplamento spin-órbita, conectados por efeito Josephson, situação em que é prevista a presença de férmions de Majorana.

A ocorrência de resistência nula na configuração de quatro contatos para a amostra 1 (figura 4.11) pode ser explicada levando em conta que o parâmetro de ordem supercondutor

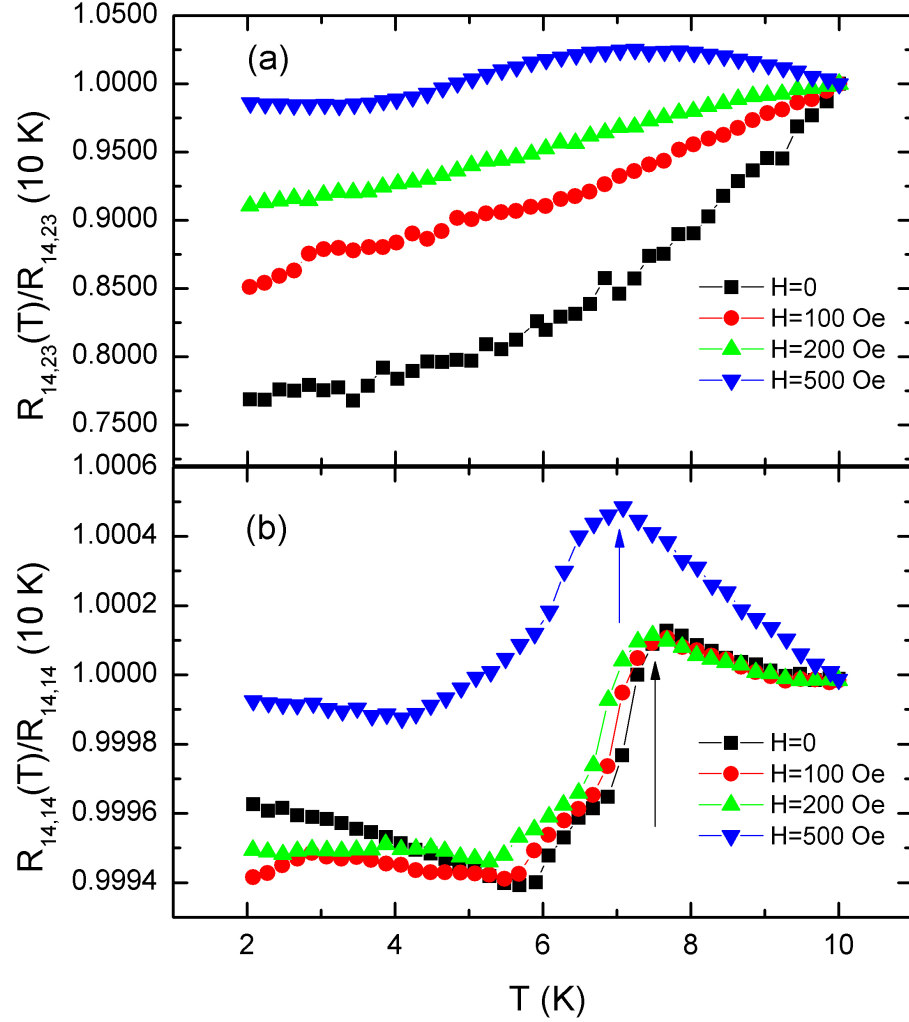


Figura 4.13: A resistência, normalizada em relação ao valor para $T = 10\text{ K}$, em função da temperatura, medida utilizando quatro contatos de metal normal, para a amostra 3 da tabela 4.1. Nesta amostra não vemos o estado com resistência nula, embora, na medida para dois contatos, seja possível observar transição, o que indica que houve indução (ou detecção) da supercondutividade somente em torno dos contatos.

$\psi = \psi_0 \exp(i\varphi)$ tem duas componentes: a magnitude $|\psi_0| = (n_s)^{1/2}$ e a fase φ , com n_s a densidade de pares de Cooper. Se $\psi_0 = 0$, não temos pares de Cooper presentes no material. Por outro lado, mesmo que $\psi_0 \neq 0$, podemos ter estado normal, uma vez que as flutuações

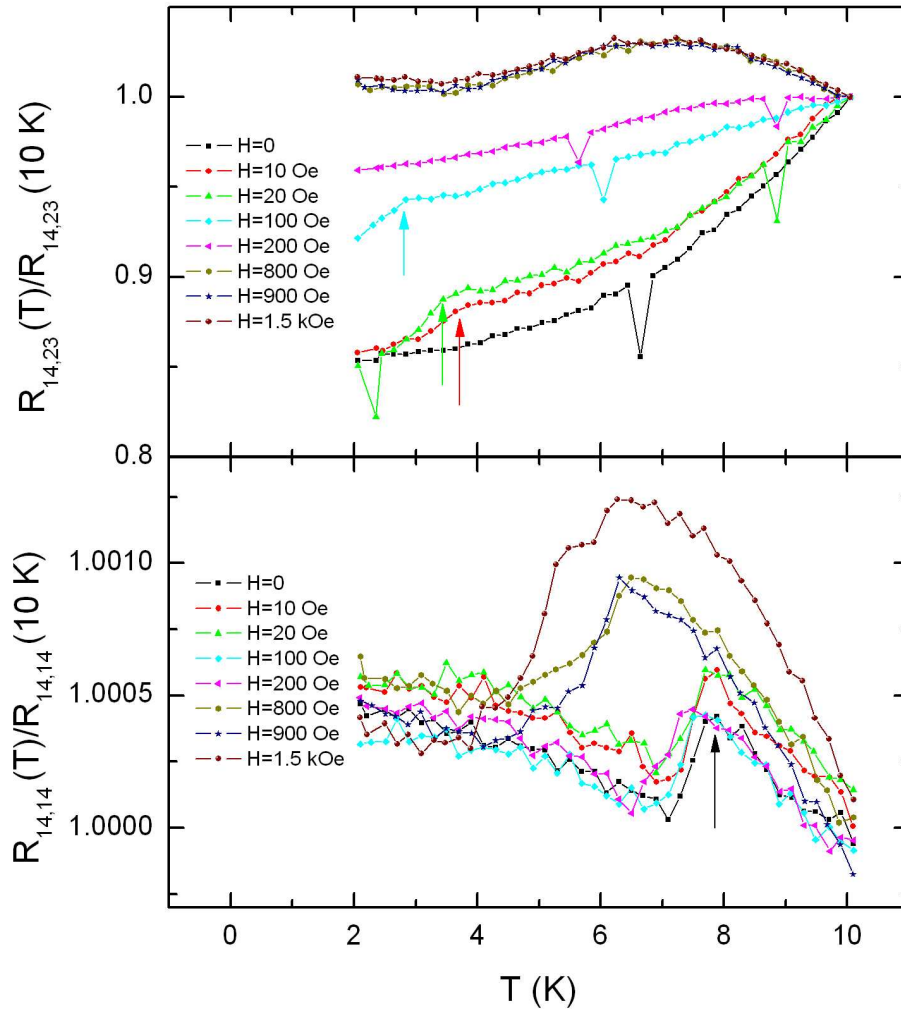


Figura 4.14: A resistência, normalizada em relação ao valor para $T = 10$ K, em função da temperatura, medida utilizando quatro contatos de metal normal, para a amostra 4 da tabela 4.1. Nesta amostra não vemos o estado com resistência nula, embora observemos uma pequena queda de resistência em torno de 3.7 K para campos entre 10 Oe e 100 Oe, na medida para quatro contatos, atribuída à formação de uma junção π Josephson entre as regiões supercondutoras, além da mesma transição observada para as demais amostras, na medida para dois contatos.

de fase destroem a ordem de longo alcance e, conseqüentemente, a supercondutividade. Berg et al.¹⁰, entretanto, demonstraram que é possível induzir supercondutividade global em um material com pares de Cooper sem ordem de longo alcance mas próximo a uma instabilidade

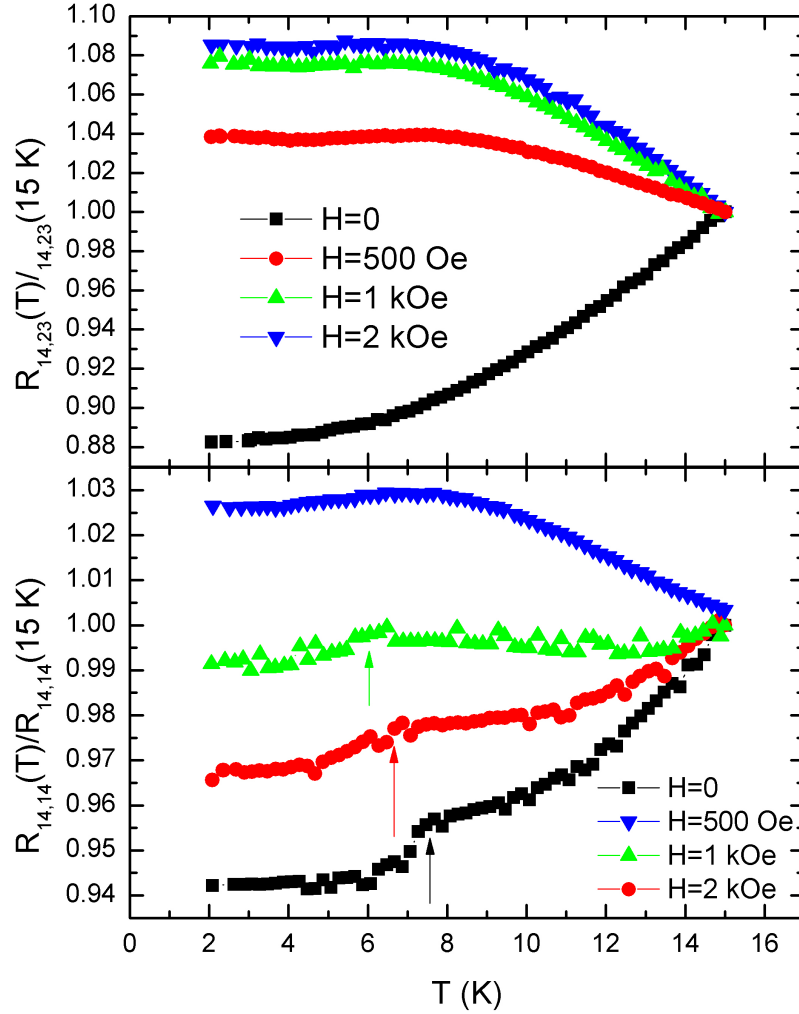


Figura 4.15: A resistência, normalizada em relação ao valor para $T = 15\text{ K}$, em função da temperatura, medida utilizando quatro contatos de metal normal, para a amostra 5 da tabela 4.1. Nesta amostra não vemos o estado com resistência nula, embora, na medida para dois contatos, seja possível observar transição, o que indica que houve indução (ou detecção) da supercondutividade somente em torno dos contatos.

supercondutora, mediante o aumento da rigidez de fase e, assim, dar origem ao estado de resistência zero, colocando-o em contato com um metal normal (no nosso caso, prata). Nas amostras sem o estado de resistência nula, essa indução teria ocorrido, somente, numa pe-

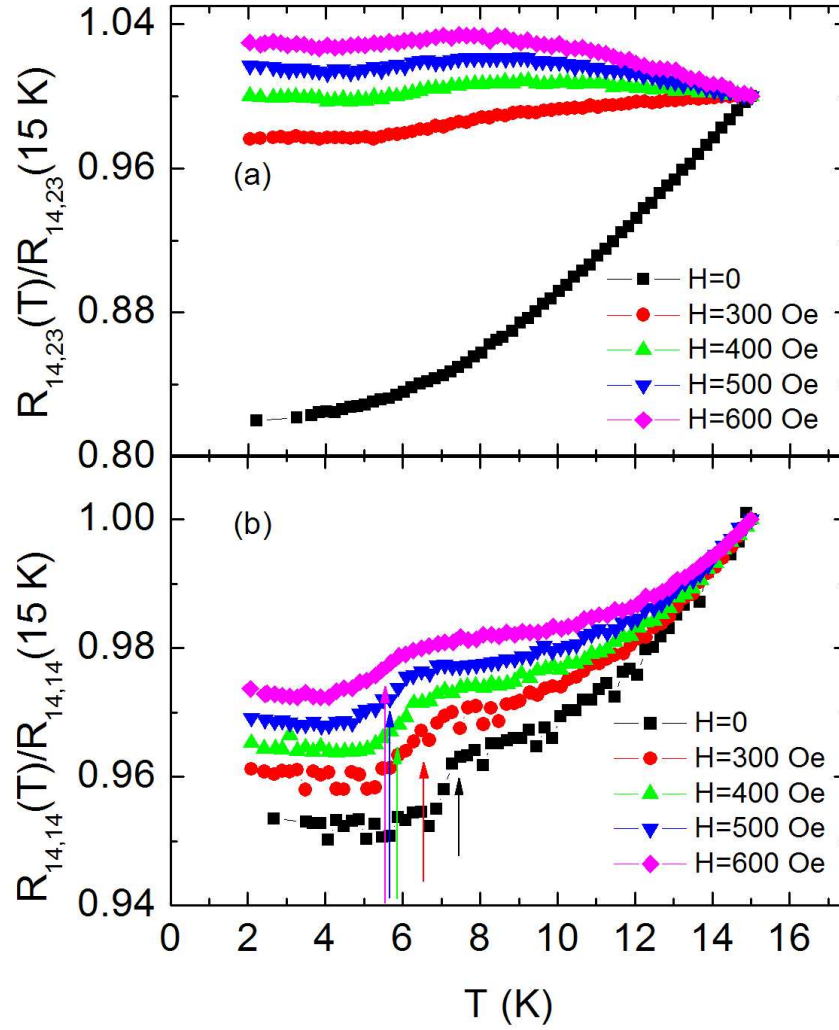


Figura 4.16: A resistência, normalizada em relação ao valor para $T = 15$ K, em função da temperatura, medida utilizando quatro contatos de metal normal, para a amostra 6 da tabela 4.1. Nesta amostra não vemos o estado com resistência nula, embora, na medida para dois contatos, seja possível observar transição, o que indica que houve indução (ou detecção) da supercondutividade somente em torno dos contatos.

quena região em torno dos contatos, por isso a observação de transição somente para medidas de dois contatos. Em outras palavras, teríamos supercondutividade induzida pelo contato com metal normal. Mas, dado que também observamos supercondutividade em Bi na ausência de

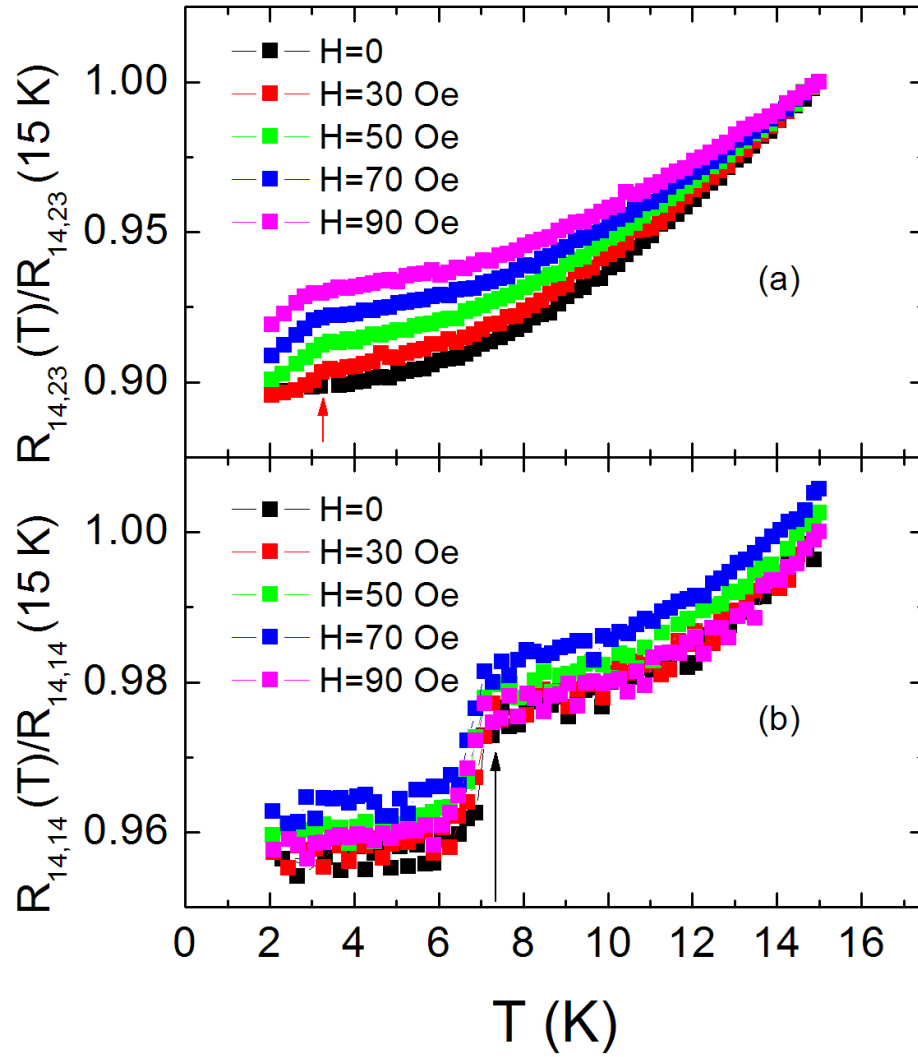


Figura 4.17: A resistência, normalizada em relação ao valor para $T = 15$ K, em função da temperatura, medida utilizando quatro contatos de metal normal, para a amostra 7 da tabela 4.1. Nesta amostra não vemos o estado com resistência nula, embora observemos uma pequena queda de resistência em torno de 3.6 K para campos maiores ou iguais a 30 Oe na medida para quatro contatos, atribuída à formação de uma junção π Josephson entre as regiões supercondutoras, além da mesma transição observada para as demais amostras, na medida para dois contatos.

qualquer tipo de contato – seção 4.1 – a prata pode estar, simplesmente, revelando a transição intrínseca da amostra, transição essa que teria origem em alguma alteração microscópica desconhecida da estrutura eletrônica do Bi e, no caso de não vermos o estado com resistên-

cia nula, os contatos estariam detectando um estado supercondutor localizado em, apenas, determinadas regiões da amostra.

Os resultados apresentados nesta seção foram publicados na edição comemorativa dos 80 anos do Prof. Dr. Valentin Grigor'evich Peschansky, na revista *Low Temperature Physics* **37**, 889 (2011).

4.2.3 Resultados para Bi estudado com contatos supercondutores: primeira observação de indução de supercondutividade devida à quantização de Landau em 3D

Sabe-se que, ao colocar em contato um metal normal e um supercondutor, pode ocorrer a difusão de pares de Cooper para o metal normal, induzindo, assim, neste, uma fraca supercondutividade. Simultaneamente, pode haver a difusão de elétrons do metal normal no supercondutor, resultando num enfraquecimento da supercondutividade neste último. A escala de distâncias em que isto ocorre é, em geral, para supercondutores convencionais (ou seja, que não apresentem alta temperatura crítica), muito pequena. Entretanto, já foi observado, em diversos sistemas, efeito de proximidade em distâncias muito maiores – vide seção 1.1.5. Nesta seção, investigamos essa possibilidade.

Preparamos os contatos para aplicação de corrente utilizando uma liga de Pb e In (a principal função do In é aumentar a aderência). Essa liga foi feita fundindo ambos os elementos químicos, em forma de fio, com uma estação de solda comum (tanto o Pb quanto o In possuem ponto de fusão relativamente baixo, 327.46°C e 156.6°C , respectivamente), até formar uma liga visualmente homogênea. Preparamos uma amostra segundo a configuração mostrada na figura 4.18, uma variante da configuração de van der Pauw; doravante, nos referiremos a esta amostra simplesmente como Bi-Pb/In. Os contatos utilizados para leitura da voltagem foram obtidos utilizando tinta prata, da mesma forma que descrito na subseção 4.2.1.

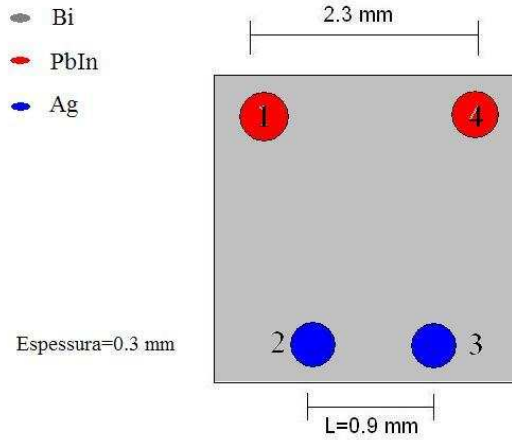
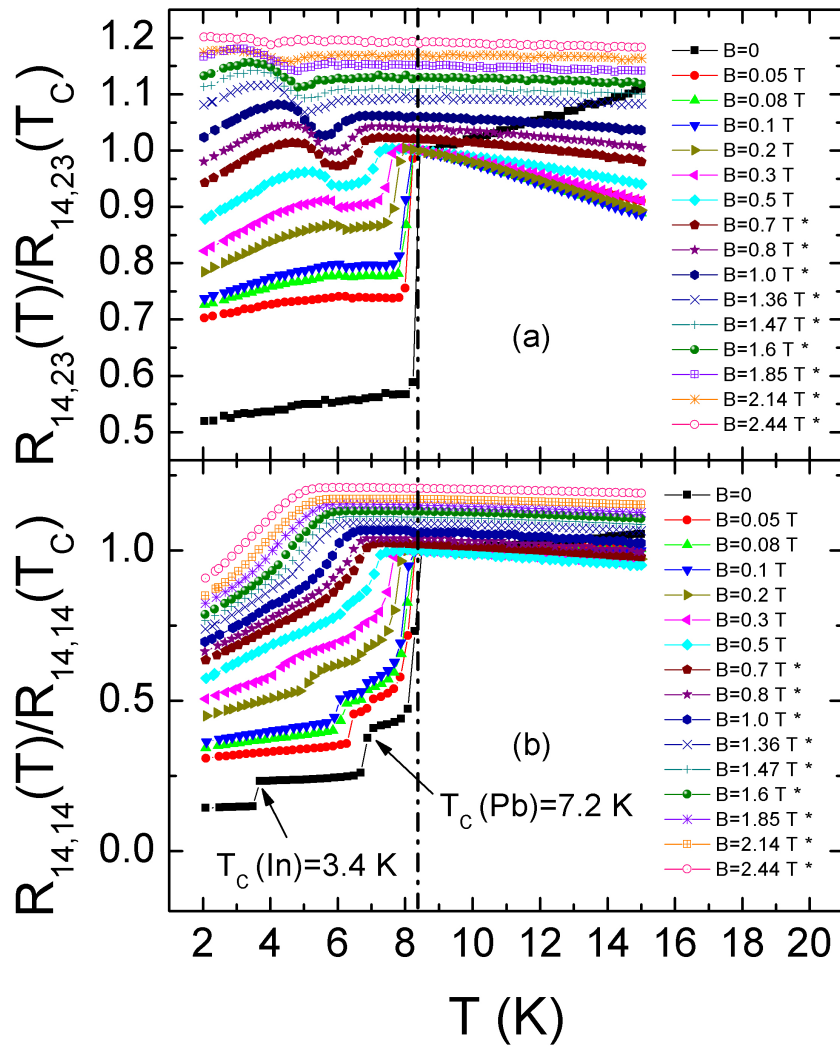


Figura 4.18: Variação da configuração de van der Pauw utilizada. Neste caso, também, o campo magnético B é aplicado paralelamente ao eixo trigonal (perpendicular ao plano da amostra), a resistência do Bi é $R_{14,23}$, medida aplicando corrente pelos eletrodos supercondutores e medindo a voltagem pelos eletrodos normais, e a do sistema todo é $R_{14,14}$, medida aplicando corrente pelos eletrodos supercondutores e medindo a voltagem pelos mesmos eletrodos.

Apresentamos, a seguir, os resultados de resistência em função da temperatura. Os dados são mostrados na figura 4.19 para campos de até $B = 2.44$ T e, na figura 4.24, para campos maiores ou iguais a 2.82 T. São mostrados, sempre, os resultados para quatro contatos (painel a) e para dois contatos (painel b). Na figura 4.19, deslocamos as curvas de $B \geq 0.7$ T verticalmente e, na figura 4.24, todas as curvas foram deslocadas, para facilitar a visualização dos dados.

Observamos – figura 4.19 – tanto para quatro quanto para dois contatos, a ocorrência de transição supercondutora com $T_C = 8.4$ K, independente do campo. Além disso, nos dados para dois contatos (figura 4.19b), nota-se duas outras transições, em torno de 7.2 K e 3.4 K para $B = 0$, correspondentes às transições do Pb e do In, respectivamente, que se deslocam com a aplicação de campo, indicando que houve uma certa porção destes materiais que não participou da composição da liga. Como já mencionamos – seção 2.3 – o Bi não é um supercondutor intrínseco, embora haja várias fases supercondutoras, o que poderia resultar na indução da supercondutividade, pois o Bi deve estar próximo a uma instabilidade supercondutora, que é uma condição para um caso do chamado efeito de proximidade gigante, proposto por Dominic Marchand et al.¹¹. Neste caso, seria o contato com a liga supercondutora que



* deslocado verticalmente

Figura 4.19: Os resultados de resistência vs. temperatura para campos magnéticos de até 2.44 T, tanto para quatro contatos (a), quanto para dois contatos (b), mostrando a transição induzida pelos contatos, para a amostra Bi-Pb/In. Os dados para campos maiores que 0.7 T foram deslocados verticalmente para facilitar a visualização, tanto para as medidas de quatro quanto para as de dois contatos.

induziria a supercondutividade, de uma maneira similar ao que ocorre no fenômeno do super-resfriamento, ou seja, quando um líquido permanece em um estado instável mesmo abaixo de seu ponto de fusão, mas em que qualquer pequena perturbação é suficiente para levá-lo ao

estado sólido. Entretanto, se aplicarmos corrente pelos eletrodos 2 e 3 e medirmos voltagem pelos terminais 1 e 4 (esta é a razão para termos utilizado uma variante da configuração de van der Pauw, já que não faria sentido aplicar corrente pelos terminais 2 e 3 e medir voltagem em 1 e 4 se estivéssemos empregando a configuração padrão) observamos, também, transição supercondutora, com a mesma temperatura crítica, conforme se pode ver na figura 4.20, em que mostramos, também, os dados para $B = 0$ da figura 4.19 (curva cor de laranja). Além disso, a temperatura da transição observada coincide com a que observamos para Bi com contatos de prata e é próxima ao valor medido mediante magnetização para pó de Bi e é maior que a temperatura crítica da liga, que se situa entre 3.4 K e 7.2 K, as temperaturas do In e do Pb, respectivamente. Concluímos, então, que a aplicação de corrente pelos eletrodos supercondutores não é a responsável pela indução de supercondutividade. Isso fica evidente, também, a partir do diagrama de fase do campo B em função da temperatura T para ambas as configurações, que apresenta, dentro dos erros experimentais, a mesma forma nas duas situações – vide figura 4.21.

Nota-se também, na figura 4.19(a), que, abaixo de T_C , a resistência sofre uma queda, seguida de um novo aumento e uma nova queda, em muito lembrando a chamada transição supercondutora dupla, observada no sistema supercondutor granular L - M -Cu-O, com L =Pr,Nd,Sm,Eu e M =Ce,Th – vide a figura 4.22¹². Essa transição dupla ocorre devido a uma competição entre a energia do acoplamento Josephson E_J e a energia Coulombiana E_C entre os grãos supercondutores. Na ausência de E_C , teríamos transição supercondutora quando $E_J > kT$. A transição que ocorre em mais alta temperatura, à qual chamaremos T_C , se deve à contribuição intragranular. A aplicação de um campo magnético de baixa intensidade não afeta muito a temperatura de transição intragranular, mas reduz sobremaneira E_J – vide seção 1.1.4. Nesse caso, E_C começa a dominar, resultando em um aumento da resistência da amostra para temperaturas logo abaixo de T_C . Aplicando campos mais altos, reduzimos E_J em relação a E_C , o que faz com que esse mínimo da resistência seja cada vez mais evidente. Entretanto, para temperaturas ainda mais baixas, ocorre um aumento da densidade de pares

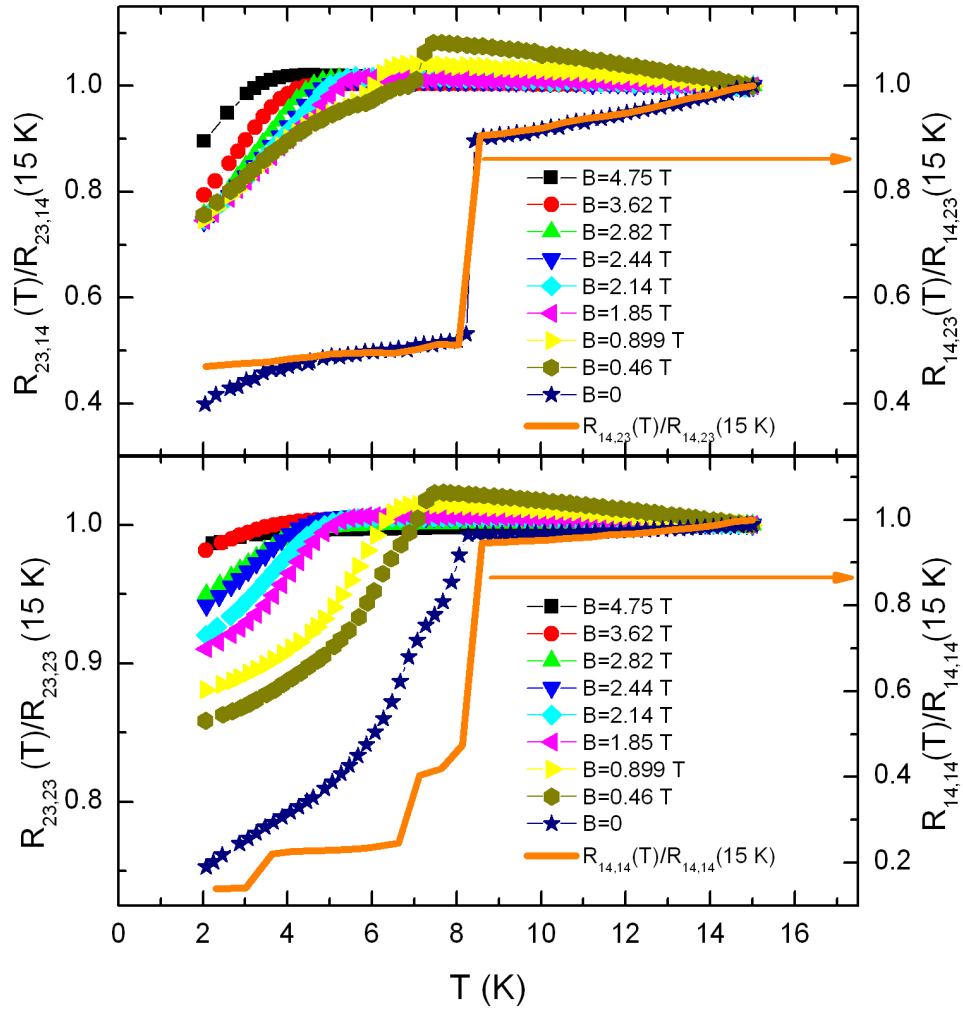


Figura 4.20: Os resultados de resistência vs. temperatura, tanto para quatro contatos (a), quanto para dois contatos (b), com a corrente aplicada pelos eletrodos 2 e 3 e a voltagem medida pelos eletrodos 1 e 4, para a amostra Bi-Pb/In. A curva cor de laranja se refere aos dados obtidos para $B = 0$, já mostrados na figura 4.19. Nota-se a ocorrência de transição em ambas as configurações, com a mesma temperatura crítica, de onde se conclui que a aplicação de corrente pelos eletrodos supercondutores não é a responsável pela indução de supercondutividade.

de Cooper e voltamos a ter uma queda de resistência. No nosso caso, em 2.44 T, essa segunda transição deve estar fora da janela medida. Comparamos com a figura 4.22, retirada da literatura¹². Para detalhes acerca da linha sólida, vide referência 12.

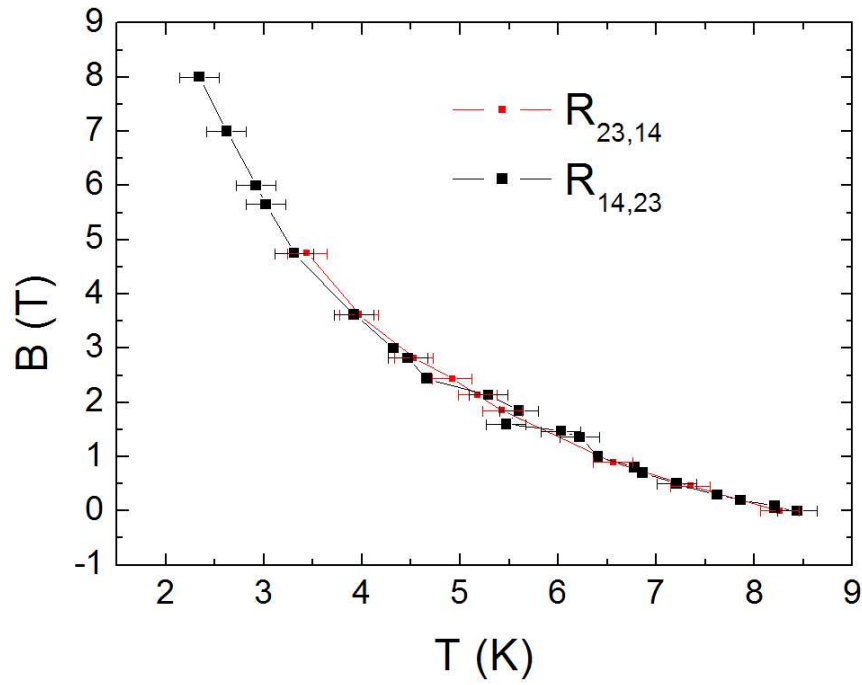


Figura 4.21: Diagrama de fase $B \times T$, tanto nas configurações $R_{14,23}$ quanto $R_{23,14}$, mostrando que, dentro dos erros experimentais, a amostra se comportou da mesma maneira nas duas configurações.

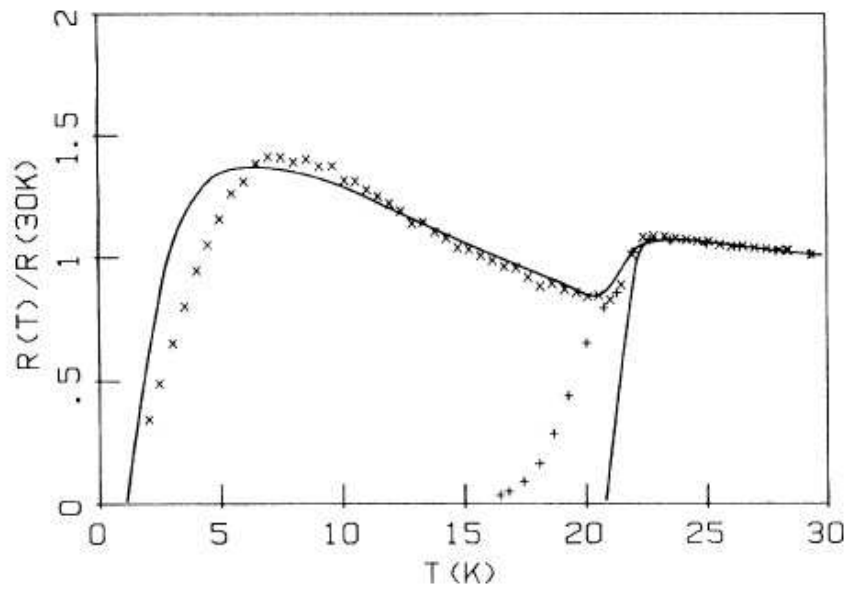


Figura 4.22: Resistência da amostra $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{3.98}$ em função da temperatura, medida em campo zero (+) e 0.9 kOe (x). Para detalhes acerca da linha sólida, vide referência 12 – fonte: referência 12.

Outra evidência em favor da granularidade é a forma dos diagramas de fase mostrados na figura 4.21, com concavidade para cima, similar ao que foi observado para outros sistemas supercondutores granulares¹³, contrastando com o que ocorre em supercondutores convencionais, e que pode ser descrita por uma equação do tipo:

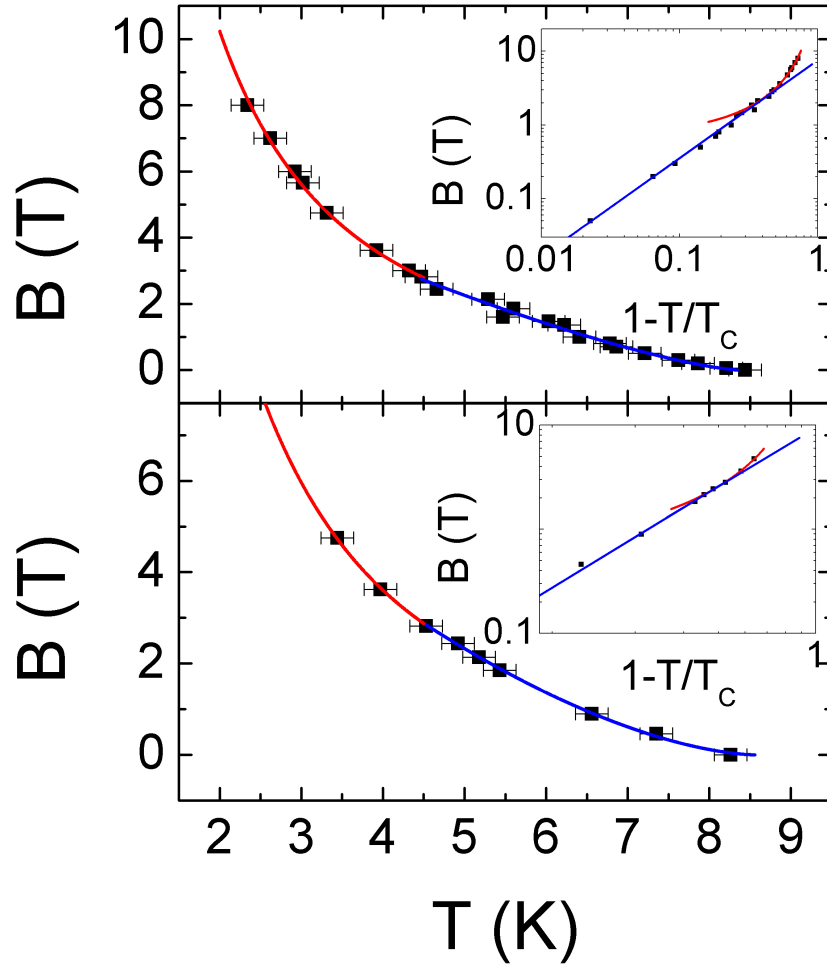
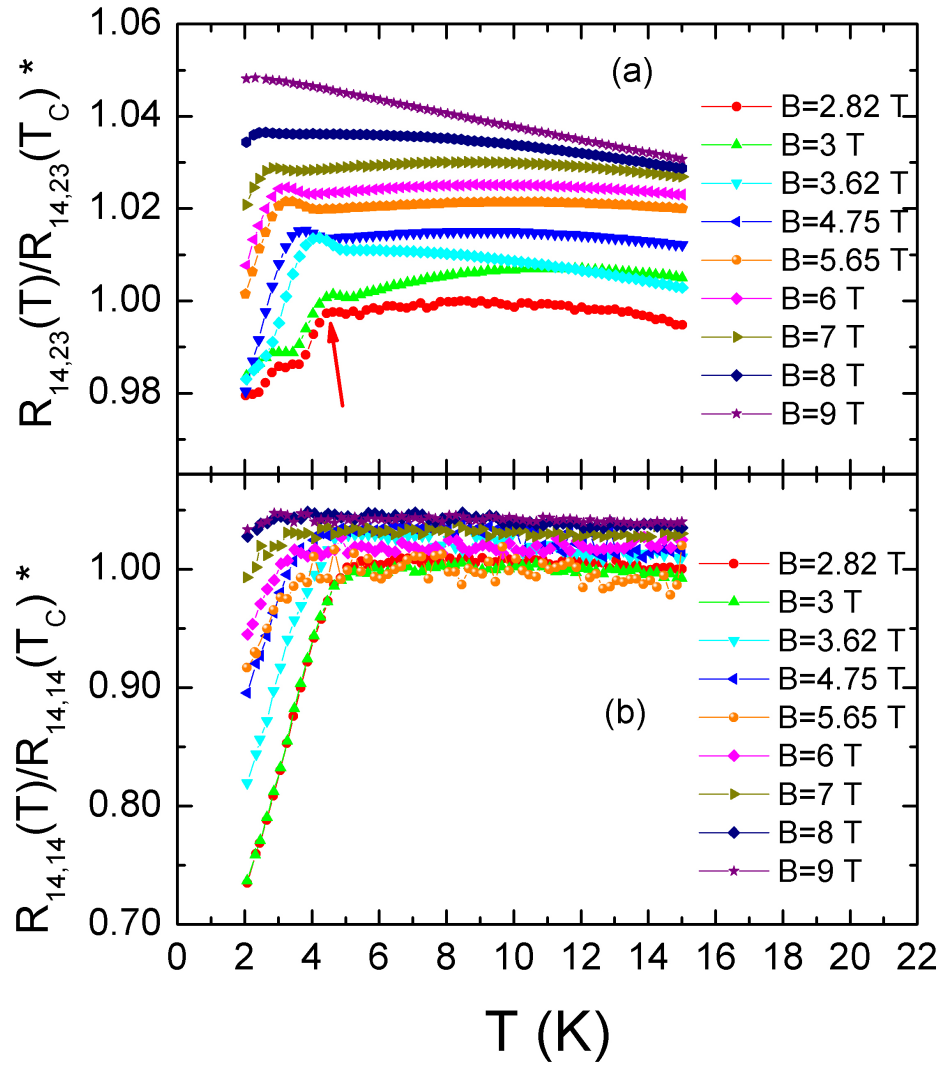


Figura 4.23: Diagrama de fase $B \times T$, tanto nas configurações $R_{14,23}$ (painel superior) quanto $R_{23,14}$ (painel inferior). Ajustes segundo a equação $B = B_0(1/T) \exp(-T/T_0)$ - curvas vermelhas: $B_0 = 30 \pm 5$ T, $T_0 = 5.1 \pm 0.3$ K (painel superior) e $B_0 = 34 \pm 1$ T, $T_0 = 4.6 \pm 0.4$ K (painel inferior) para temperaturas de até cerca de 4.5 K. Ajustes segundo a equação $B_C(T) = A(1 - T/T_1)^\alpha$ - curvas azuis: $A = 7.6 \pm 0.1$ T, $T_1 = 8.3 \pm 0.2$ K e $\alpha = 1.3 \pm 0.1$ (painel superior) e $A = 9.6 \pm 0.3$ T, $T_1 = 8.6 \pm 0.3$ K e $\alpha = 1.6 \pm 0.3$ (painel inferior). Nos *insets*, tanto no painel superior quanto no inferior, vemos os mesmos dados, replotados como B versus $1 - T/T_C$, mostrando que o diagrama de fase possui, de fato, duas regiões distintas.



* deslocado verticalmente

Figura 4.24: Os resultados de resistência vs. temperatura para quatro contatos (a) e para dois contatos (b), para campos de 2.82 T até 9 T, para a amostra Bi-Pb/In. Os dados foram deslocados verticalmente para facilitar a visualização, tanto para as medidas de quatro contatos quanto para as de dois contatos.

$$B_C(T) = B_C(0) \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)^\alpha, \quad (4.5)$$

com $\alpha \cong 1.3$, para temperaturas de até 4.5 K, e:

$$B_C(T) = A \frac{1}{T} \exp(-T/T_1) \quad (4.6)$$

para temperaturas mais altas¹⁴ – figura 4.23. Tanto o ajuste com expoente $\alpha \cong 1.3$ ¹⁵ quanto o ajuste segundo a equação 4.6 são evidência de granularidade na amostra.

Realizamos, agora, uma nova análise, para campos maiores ou iguais a 2.82 T. Na figura 4.24, observamos um reaparecimento da queda da resistência. Analisando a variação relativa da resistência $|\Delta R|/R$ no instante da transição supercondutora versus o campo magnético B – figura 4.25 – observamos que $|\Delta R|/R$, que até 2.44 T apresentou comportamento monotônico, torna a crescer levemente. Para campos acima de cerca de 3 T, os valores calculados para

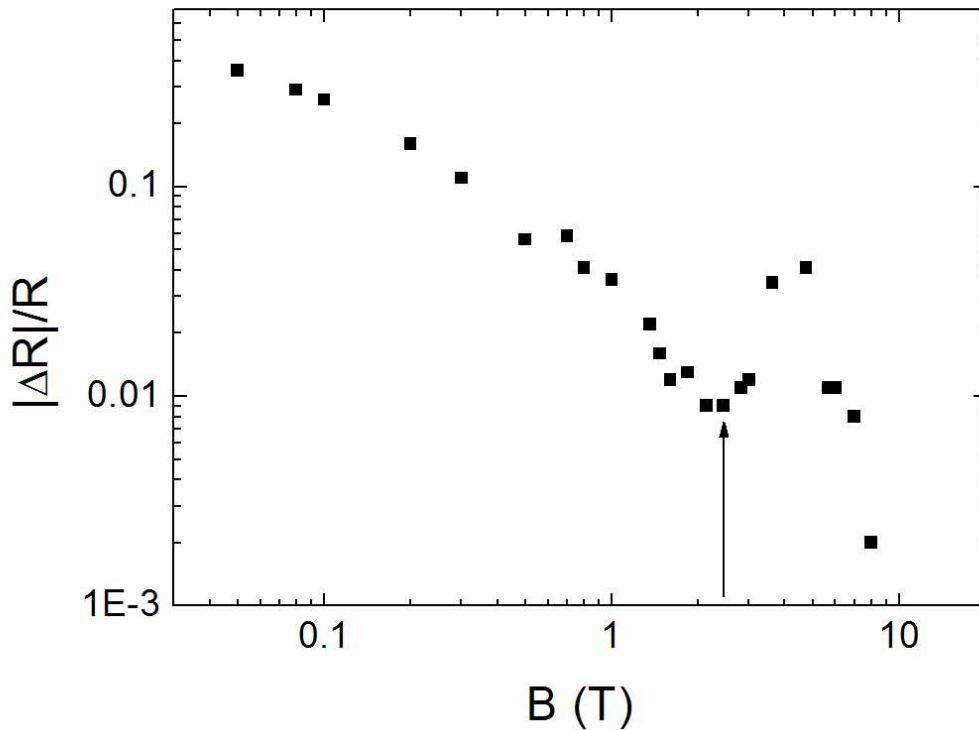


Figura 4.25: A variação relativa da resistência $|\Delta R|/R$ da amostra de Bi-Pb/In versus o campo magnético B , mostrando que, para campos acima de 2.44 T, marcado com uma flecha, $|\Delta R|/R$, que até então apresentou comportamento monotônico, sofre um novo aumento, o que é indício de um comportamento reentrante resultante do campo magnético.

$|\Delta R|/R$ não são muito confiáveis, uma vez que, como se pode ver na figura 4.24, não podemos observar, na janela de temperaturas medida, a transição completa. Para esta mesma amostra, medimos, para 2 K, a magnetorresistência $V \times H$, tanto para quatro (figura 4.26(a)) quanto

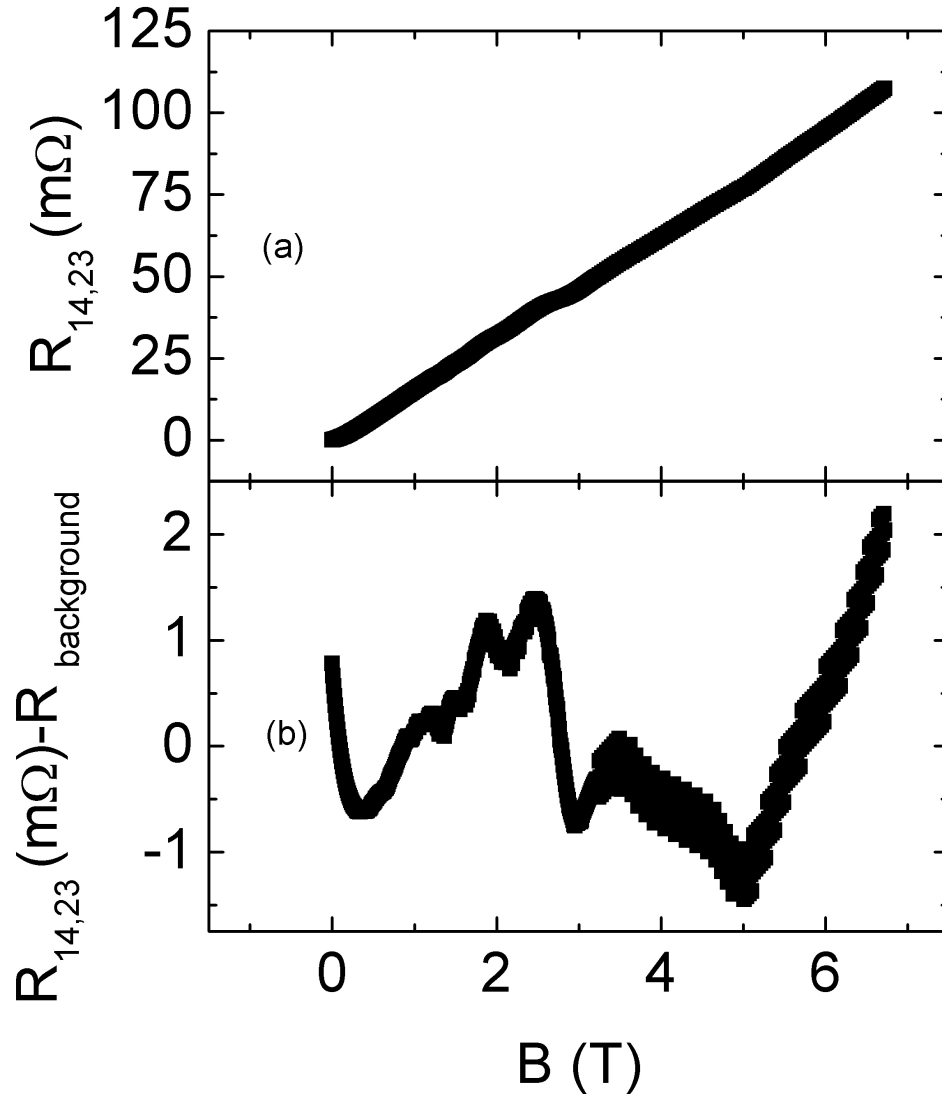


Figura 4.26: (a) A resistência em função do campo magnético para a amostra Bi-Pb/In, para quatro contatos. (b) Os mesmos dados de (a), com o *background*, dado pela equação $R_{\text{background}} = -0.00071 + 1.58 \times 10^{-6}B$, subtraído, a fim de evidenciar as oscilações quânticas.

para dois contatos (figura 4.27(a)), com campo magnético na direção do eixo trigonal, sempre

aplicando corrente pelos contatos 1 e 4 e medindo voltagem pelos contatos 2 e 3. Em 4.26(b) e 4.27 (b), vemos os mesmos dados, após a subtração dos *backgrounds*, dados pelas equações 4.7 e 4.8, respectivamente, uma função linear e uma quadrática (escolha arbitrária):

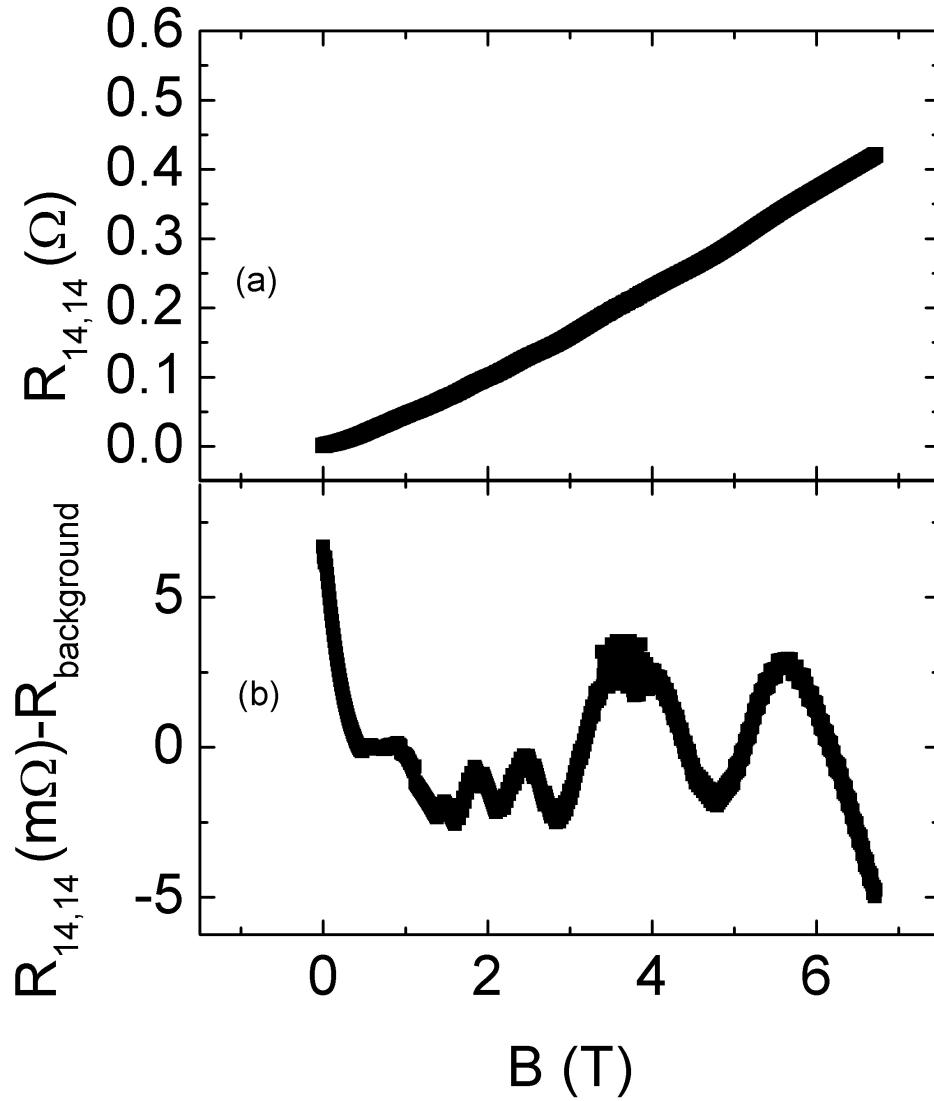


Figura 4.27: (a) A resistência em função do campo magnético para a amostra Bi-Pb/In, para dois contatos. (b) Os mesmos dados de (a), com o *background*, dado pela equação $R_{\text{background}} = -0.0057 + 4.865 \times 10^{-6}B + 2.315 \times 10^{-11}B^2$, subtraído, a fim de evidenciar as oscilações quânticas.

$$R_{\text{background}} = -0.00071 + 1.58 \times 10^{-6}B \quad (4.7)$$

e

$$R_{\text{background}} = -0.0057 + 4.865 \times 10^{-6}B + 2.315 \times 10^{-11}B^2 \quad (4.8)$$

A subtração do *background* foi feita a fim de tornar a visualização das oscilações quânticas (neste caso as oscilações Shubnikov-de Haas, relacionadas à quantização de Landau), presentes nessa amostra, mais clara. A simples observação das figuras 4.26 e 4.27 deixa evidente que as oscilações são menos ruidosas na figura 4.27(b) e, além disso, que ocorrem, tanto para quatro quanto para dois contatos, nos mesmos valores de campo. Sendo assim, escolhemos fazer a análise dos dados da figura 4.27(b). Mostramos, novamente, na figura 4.28(a), os referidos dados, porém, agora, em função do inverso do campo. Tomando, agora, a transformada de Fourier dos dados da figura 4.28(a), mostrada na figura 4.28(b), observamos uma única frequência de oscilação, que vale 7.9 T, o que indica a presença de um único grupo de portadores. Behnia et al.¹⁶, para esta mesma orientação da amostra, mas sem os contatos supercondutores, observaram uma frequência de 6.8 T, não muito distante da nossa. Nossa análise de Fourier mostra um segundo pico (na realidade, um *shoulder*) em torno de 16 T, que atribuímos ao segundo harmônico da frequência que detectamos. Utilizando a equação $n = \left(\frac{M}{m}\right)^{1/2} \left(\frac{eH}{\hbar c}\right)^{3/2}$, válida para materiais com estrutura cristalina em camadas¹⁷, em que M é a massa de *hopping* e m a massa dentro da camada e tomando $M/m = 1$ ¹⁸, um valor razoável para Bi, obtemos uma densidade de portadores da ordem de 10^{18} cm^{-3} , no máximo uma ordem de grandeza maior que a densidade de portadores para Bi reportada na literatura – seção 2.2.

Se, agora, olharmos, novamente, a figura 4.28(a), observamos que é exatamente nessa região, $B^{-1} \cong 0.35 \text{ T}^{-1}$, demarcada por um retângulo vermelho, em que a amplitude das oscilações quânticas é maior. Sendo assim, somos levados a supor que ambas as observações

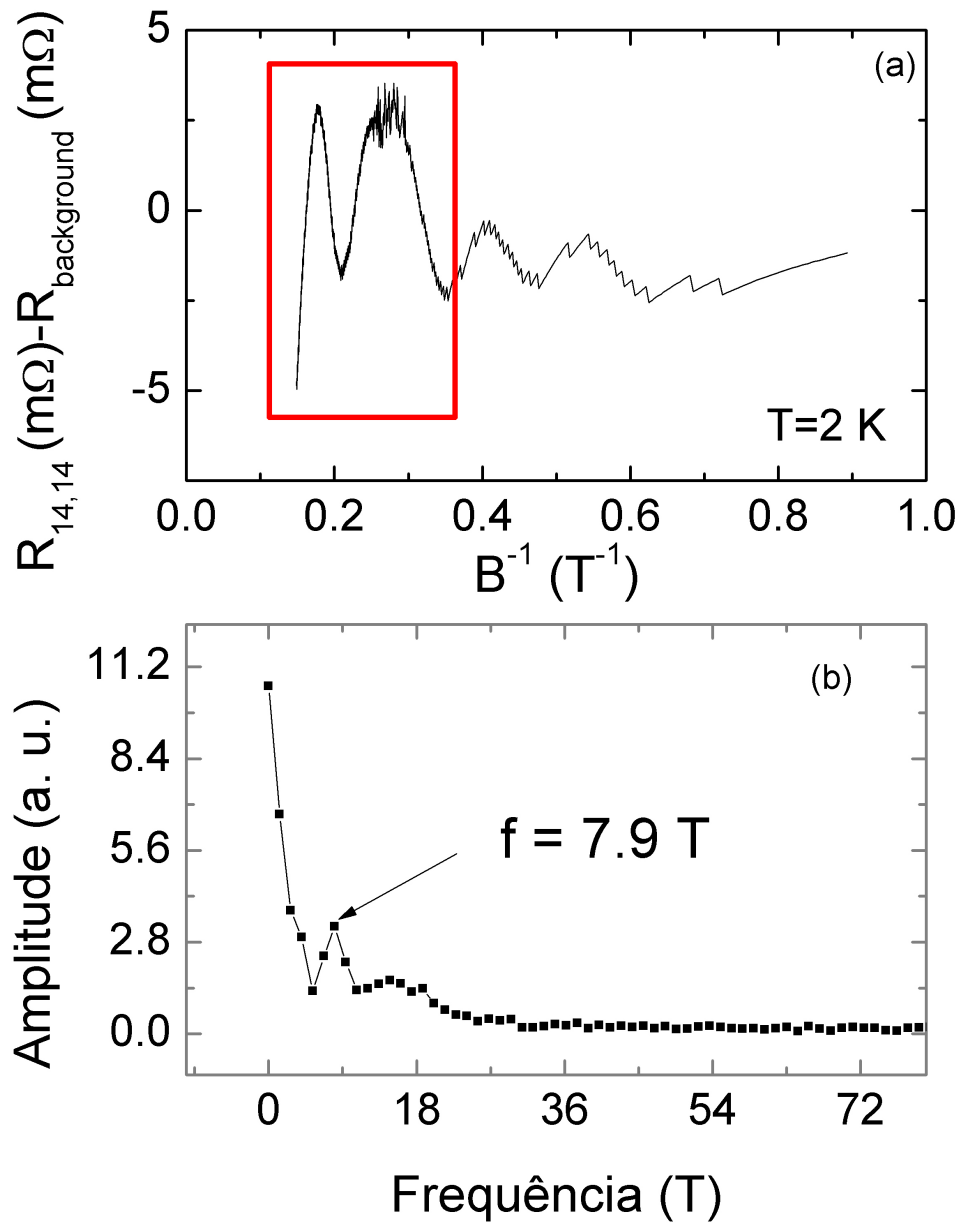


Figura 4.28: (a) Os resultados para voltagem versus o inverso do campo magnético, medido para dois contatos, para a amostra Bi-Pb/In. O retângulo vermelho mostra a região em que a amplitude das oscilações é maior, que é a mesma região em que se observa um reentrante supercondutor – figura 4.24. (b) A análise de Fourier dos mesmos dados, mostrando uma única frequência (e um pequeno *shoulder* em torno de 16 T, atribuído ao segundo harmônico dessas oscilações).

estejam intimamente relacionadas, ou seja, dado que as oscilações quânticas são resultantes da quantização de Landau e na mesma região em que elas são mais nítidas ocorre um reentrante supercondutor, acreditamos que esse reentrante resulte do aumento da corrente

Josephson no limite quântico e, conseqüentemente, do acoplamento intergranular devido à quantização de Landau. A indução de supercondutividade em junções supercondutor-semicondutor já foi observada no regime Hall quântico por Takayanagi et al.¹⁹ para heteroestruturas InAlAs/InGaAs com eletrodos de NbN, conforme se pode ver na figura 4.29.

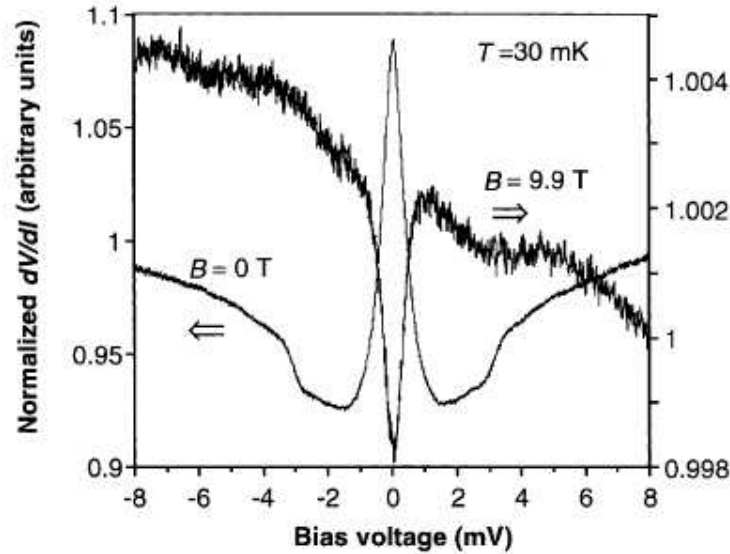


Figura 4.29: As características $dV/dI - V$ em $B = 0$ e em 9.9. T, mostrando que, em 9.9. T, no regime de quantização de Landau, há um estado com resistência nula, atribuído ao aumento da reflexão de Andreev devido à ausência de *backscattering* nos estados superficiais no regime de quantização de Landau – fonte: referência 19.

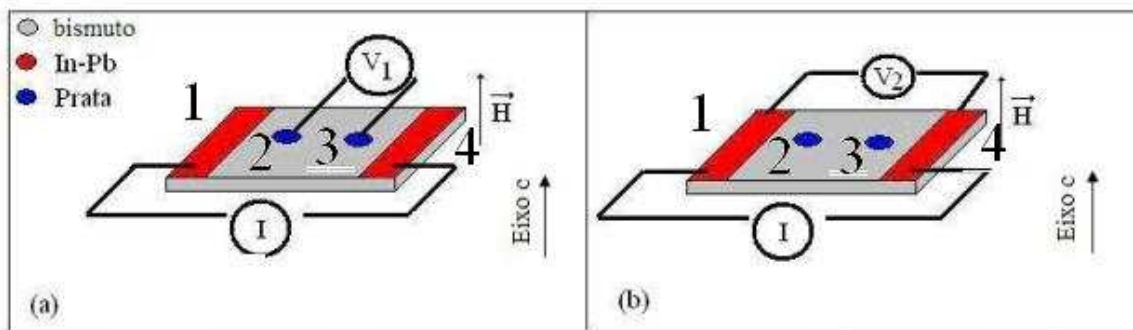
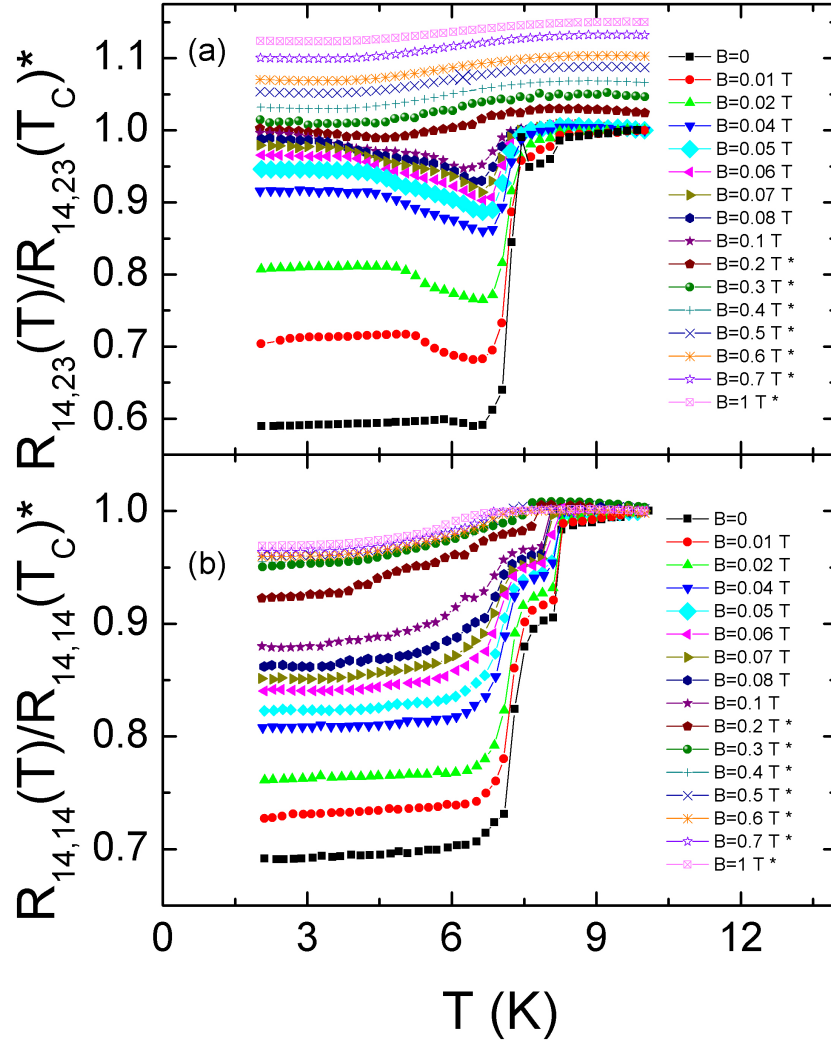


Figura 4.30: Esquema da configuração usada nas medidas de resistência contra temperatura. $R_{14,23}$ mede a resistência na amostra, $R_{14,14}$ mede a resistência no sistema Bi-Pb/In. O campo magnético B é aplicado paralelamente ao eixo cristalográfico c .

Os autores atribuíram essa observação ao aumento da reflexão de Andreev devido à ausência de *backscattering* nos estados superficiais no regime de quantização de Landau. Trata-se,



* - deslocado verticalmente

Figura 4.31: A resistência medida em quatro (a) e dois (b) contatos, normalizada em relação à resistência medida em 10 K, para a segunda amostra de Bi estudada com contatos supercondutores. Em (a), os dados para campos maiores que 0.2 T foram deslocados verticalmente, a fim de facilitar a visualização.

entretanto, de um sistema bidimensional. No nosso caso, temos a primeira observação de tal fenômeno para uma amostra tridimensional. Notamos, também, que, na figura 4.28, as oscilações quânticas começam já para campos acima de 1.67 T, ou seja, para $B^{-1} \lesssim 0.6$ T, de forma que, talvez, o reentrante ocorra já em campos mais baixos, mas, devido à profusão de

outros fenômenos presentes na amostra, ele esteja mascarado.

Mostramos, também, na figura 4.31, os resultados para outra amostra, agora com contatos dispostos como na figura 4.30. Nota-se, uma vez mais, a ocorrência de supercondutividade em baixos campos magnéticos, numa temperatura superior à da liga Pb-In e de valor próximo ao observado para Bi em medidas de magnetização e transporte com contatos de prata – seções 4.1 e 4.2 – indicando não se tratar de efeito de proximidade. Entretanto, não mais se observa o reentrante para altos campos. A finalidade de estudar duas configurações foi verificar o possível papel da distribuição de corrente na amostra. Concluímos que, pelo menos no que se refere à observação de supercondutividade em baixos campos, a geometria segundo a qual se prepara os contatos não tem influência. Em (a), os dados para campos maiores que 1 kOe foram deslocados verticalmente, a fim de facilitar a visualização.

4.3 Resultados obtidos para Sb

4.3.1 Resultados para Sb em medidas magnéticas

Fizemos, inicialmente, uma caracterização de um monocristal de antimônio por meio da análise de uma medida de magnetização em função do campo magnético, e observamos oscilações quânticas a partir de $B = 5\text{ T}$, neste caso, oscilações de Haas-van Alphen. Os dados são mostrados na figura 4.32. Na figura 4.33 são mostrados os dados de susceptibilidade em função do inverso do campo. Nota-se, além das oscilações, uma pequena região, para campos menores que 8 kOe, em que se observa uma resposta ferromagnética, provavelmente devido à irrelevante presença de algum tipo de contaminante.

Sabe-se que a frequência das oscilações dHvA está relacionada à seção máxima da superfície de Fermi²⁰. A análise de Fourier, mostrada na figura 4.34 mostra duas frequências de oscilação presentes, cada uma delas relacionada a um diferente grupo de portadores, em acordo com o apresentado na seção 2.2, e localizados dentro do intervalo de frequências encontrado na referência 21: $60.2\text{ T} < f_{\text{buracos}} < 194.2\text{ T}$ para buracos e $68\text{ T} < f_{\text{elétrons}} < 429.2\text{ T}$

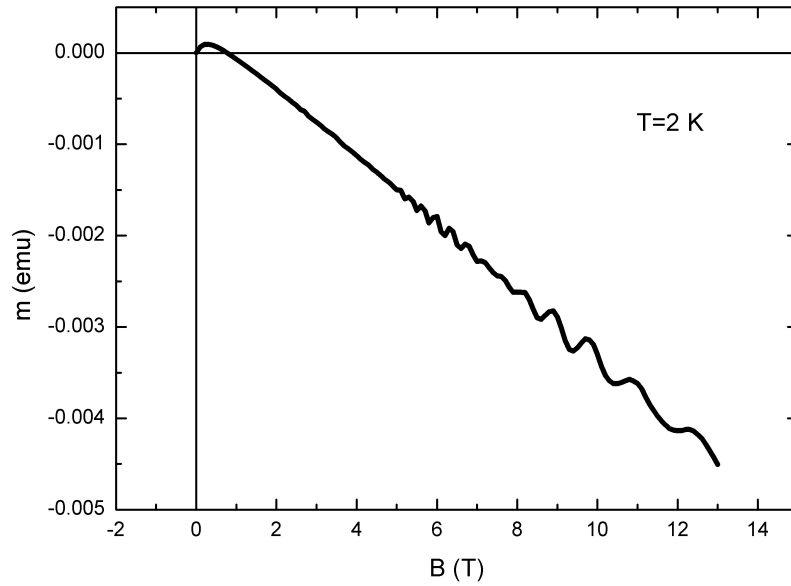


Figura 4.32: Os dados de momento magnético em função do campo magnético para o monocristal de Sb. Há uma resposta ferromagnética na amostra para campos menores que 0.8 T. Acima desse campo, porém, a resposta predominante é a diamagnética. Para campos de cerca de 5 T começam a ser observadas as oscilações dHvA.

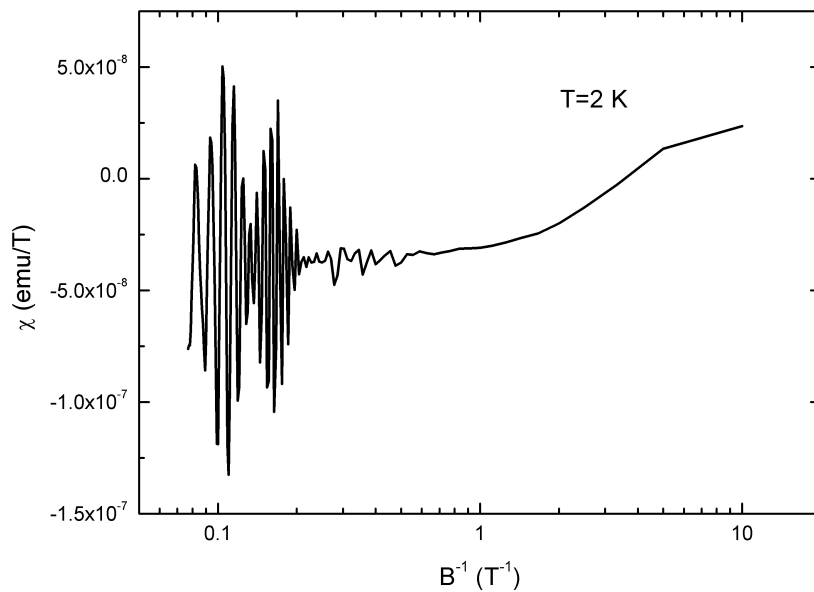


Figura 4.33: Os dados de $\chi \times H^{-1}$, em que se pode observar a periodicidade das oscilações dHvA, para o monocristal de Sb.

para elétrons.

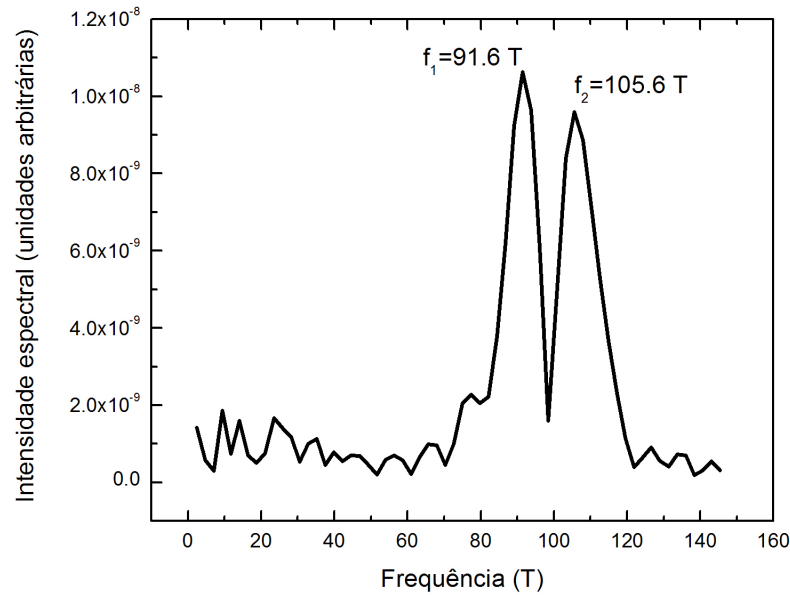


Figura 4.34: Intensidade espectral das oscilações dHvA da susceptibilidade magnética para o monocristal de Sb. Os dois picos correspondem a duas frequências das oscilações, relacionadas a dois tipos de portadores presentes na amostra.

4.3.2 Resultados para Sb estudado com contatos de metal normal

Realizamos, também, medidas de magnetotransporte com quatro contatos de prata, também segundo a configuração da figura 4.10. Embora não tenhamos observado transição supercondutora, pudemos observar uma transição metal-isolante[†] resultante da aplicação de campo magnético, como pode ser visto na figura 4.35, para um monocristal, e, na figura 4.36, para uma porção de pó de Sb pastilhado, em que utilizamos, novamente, a configuração mostrada na figura 4.10.

Análisamos os dados segundo a lei de escala para uma transição metal de Bose-isolante²², dada pela equação 4.9:

[†] Definimos **metal** como um material em que $dp/dT > 0$ e **isolante** como um material em que $dp/dT < 0$.

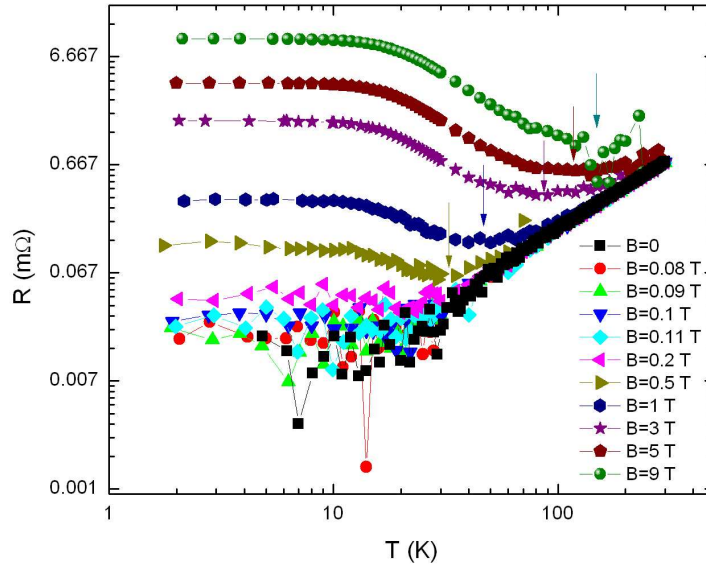


Figura 4.35: A resistência versus temperatura para uma amostra monocristalina de Sb, com campo magnético como parâmetro, mostrando a transição metal-isolante que ocorre em torno de 0.2 T. Para cada valor de campo, a temperatura em que ocorre a transição é marcada por uma flecha, exceto para campos abaixo de 0.5 T, em que chegamos ao limite da resolução dos instrumentos.

$$R \left[\frac{T^{1/z\nu}}{\delta} \right]^{v(z+2)} = f(\delta/T^{1/z\nu}) \quad (4.9)$$

com z e ν dois expoentes críticos e $\delta = B - B_{cr}$, com B_{cr} o campo de *crossover* em que ocorre a transição. Com $z = 1$ e $\nu = 2$ como os expoentes críticos, temos as análises de escala mostradas nas figuras 4.37 e 4.38, para o monocristal e para o pó pastilhado, respectivamente. Para ambas as amostras, mas especialmente para o monocristal, a curva fica repleta de lacunas por terem sido medidos poucos campos em torno do *crossover*. Os campos de *crossover* são 0.2 T e 4 T, respectivamente. Atribuímos o valor mais alto para o pó pastilhado à maior desordem nessa amostra. Mostramos, na figura 4.39, o diagrama de fase de T_{\min} versus B para Sb monocristalino e em pó. A linha sólida é o ajuste segundo a equação $T_{\min} = 53.4(B - 0.17)^{0.48}$. Esse tipo de equação é frequentemente utilizada para descrever transições metal-isolante como esta. Voltaremos a essa equação mais adiante, quando estudarmos o $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. Não apresentamos o ajuste para Sb em pó prensado, devido ao compor-

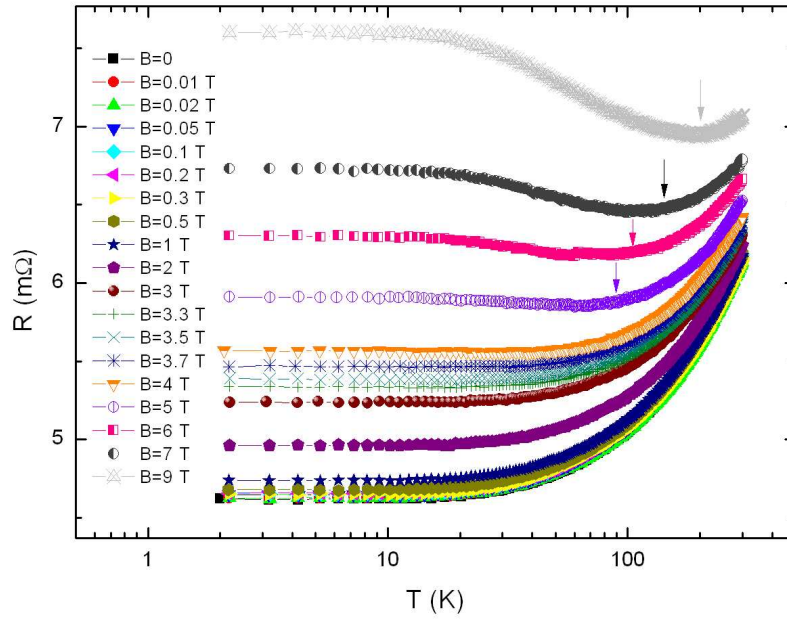


Figura 4.36: A resistência versus temperatura para uma porção de pó de Sb pastilhada, com o campo magnético como parâmetro, mostrando a transição metal-isolante que ocorre em torno de 4 T. Para cada valor de campo de 4 T ou maior, ou seja, acima do campo de *crossover*, a temperatura em que ocorre a transição é marcada por uma flecha. O campo magnético mais alto necessário para a transição deve ser resultado da maior desordem presente neste sistema.

tamento muito diferente.

Na referência 23, foi dada uma explicação em termos de um modelo clássico de duas bandas para uma transição metal-isolante. Segundo os autores, para baixos campos, ou altas temperaturas, tanto a magnetorresistência quanto as oscilações quânticas seriam muito pequenas, a resistividade seria dominada pela resistividade de campo zero e a amostra apresentaria comportamento metálico. Em campo ou temperatura moderados, a resistividade seria dominada pela força de Lorentz e a magnetorresistência seria maior que o valor para campo zero. Em alto campo e baixa temperatura, a força de Lorentz seria muito maior que todos os outros efeitos, mas ocorreria um desbalanceamento entre a densidade de portadores contidos em duas bandas e a amostra voltaria a apresentar comportamento metálico. Entretanto, dado que há evidências de propriedades topologicamente não triviais em Sb, conforme mencionado na seção 2.4, é possível que o Sb se comporte como um semimetal topológico (essencialmente

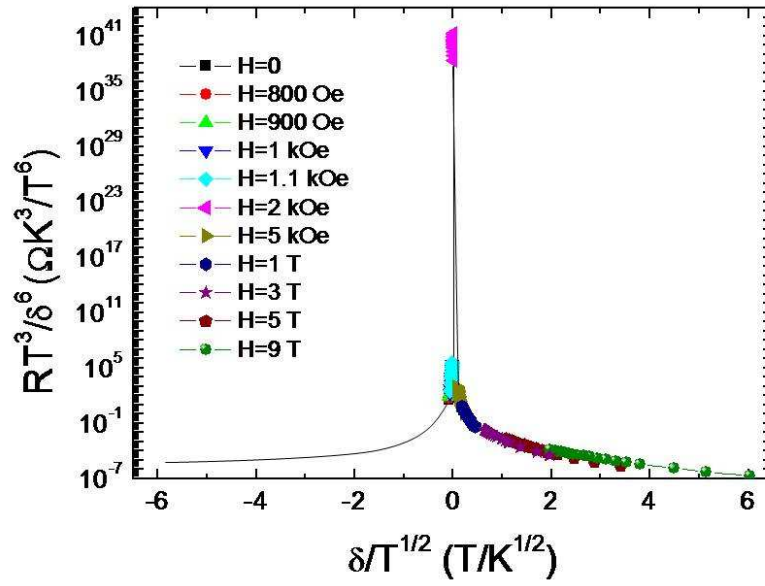


Figura 4.37: Análise de escala para a transição metal de Bose-isolante para a resistência medida para o monocristal de Sb , com $B_{cr} = 0.2$ T, $z = 1$ e $\nu = 2$. As linhas são um guia para os olhos.

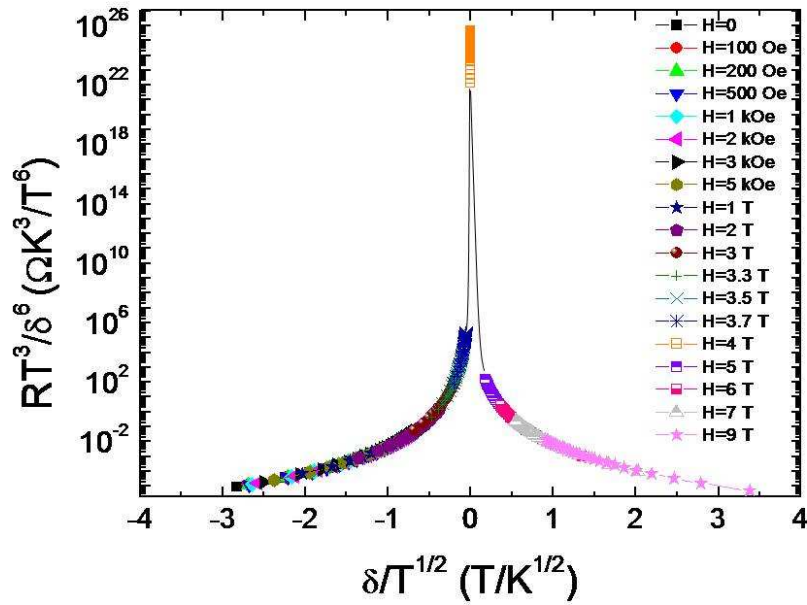


Figura 4.38: Análise de escala para a transição metal de Bose-isolante para a resistência medida para o policristal de Sb , com $B_{cr} = 4$ T, $z = 1$ e $\nu = 2$. As linhas são um guia para os olhos.

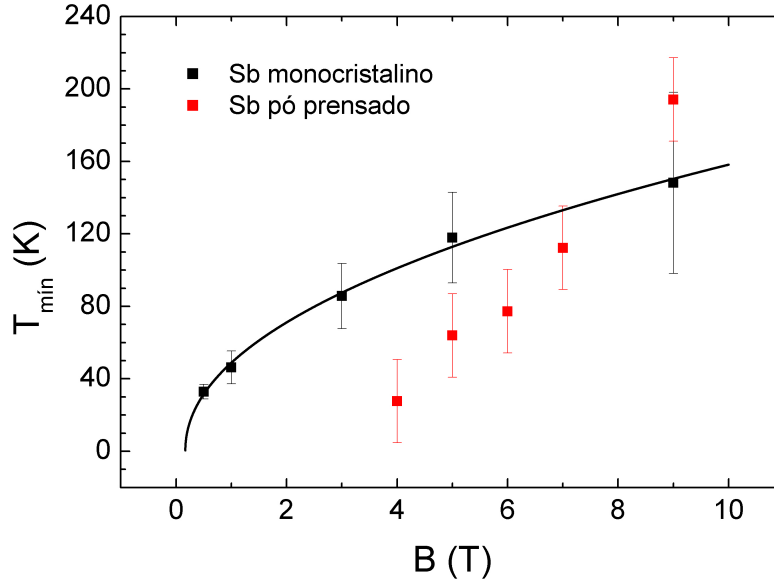


Figura 4.39: Diagrama de fase de T_{\min} versus B para o Sb monocristalino (pontos pretos) e em pó pastilhado (pontos vermelhos). A linha sólida é o ajuste segundo a equação $T_{\min} = 53.4(B - 0.17)^{0.48}$. Não apresentamos o ajuste para Sb em pó prensado, devido ao comportamento muito diferente.

o mesmo fenômeno que um isolante topológico, ou seja, com estados superficiais condutores, porém sem *gap* no volume). Novamente, conforme mencionado na seção 2.4, essas propriedades topologicamente não triviais podem favorecer, em certos casos, o pareamento, condição necessária para a ocorrência do estado metal de Bose. Esta nossa hipótese parece plausível, dada a boa descrição pela lei de escala de Das e Doniach para metal de Bose-isolante. A transição metal-isolante, já observada para Bi por diversos autores, conforme mencionado na seção 2.6, pode ser explicada segundo um mecanismo análogo. Além disso, conforme vimos na seção 2.3, há evidências de supercondutividade em Sb, o que corrobora nossa hipótese acerca do pareamento.

4.3.3 Indução de supercondutividade

Observamos, também, a ocorrência de uma transição supercondutora em 6 K e 5.4 K, para duas amostras de Sb com eletrodos de In para aplicação de corrente. Essa transição foi

observada, somente, para medidas de dois contatos de In, conforme se pode ver nas figuras 4.41 e 4.42, em que mostramos, também, as curvas para dois contatos de Ag, bem como de quatro contatos. Cabe ressaltar que, para o In, $T_C = 3.4$ K, ou seja, as transições aqui observadas não foram induzidas por efeito proximidade e, sim, devem estar relacionadas a uma modificação das propriedades da interface entre ambos os metais, como na referência 5 e como discutido na seção 2.3. Os contatos foram preparados segundo a configuração mostrada na figura 4.40.

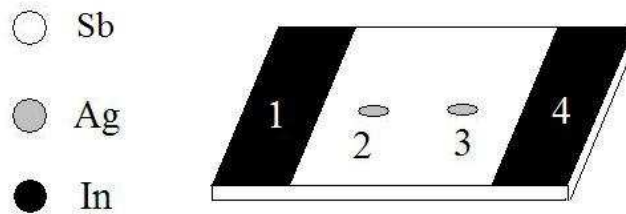


Figura 4.40: Configuração segundo a qual foram preparados os contatos nas amostras de Sb cujos resultados são mostrados nas figuras 4.41 e 4.42.

Notamos que se trata de um fenômeno muito delicado, pois, numa segunda medida realizada, somente observamos a transição do In, em 3.4 K, mas não a do Sb, como se pode ver na figura 4.43 para a primeira amostra, a mesma cujos dados foram mostrados na figura 4.41. Mostramos esses dados, a título de comparação, juntamente com os dados da primeira medida, agora normalizados em relação ao valor para 10 K.

Resultados preliminares obtidos pelo nosso grupo corroboram essa indução de supercondutividade no Sb mediante a dopagem com metais normais. Preparando uma liga $\text{Sb}_{0.99}\text{Au}_{0.01}$ foi observada, por meio de medidas magnéticas, transição supercondutora, com $T_C = 4.6$ K para $H = 50$ Oe, conforme se nota na figura 4.44. A fração supercondutora estimada para essa amostra é de cerca de 0.02% do volume, medida em 100 Oe e em 1.8 K, uma ordem de grandeza maior que o valor que obtivemos para pó de Bi puro. Esaki e Stiles⁴ obtiveram,

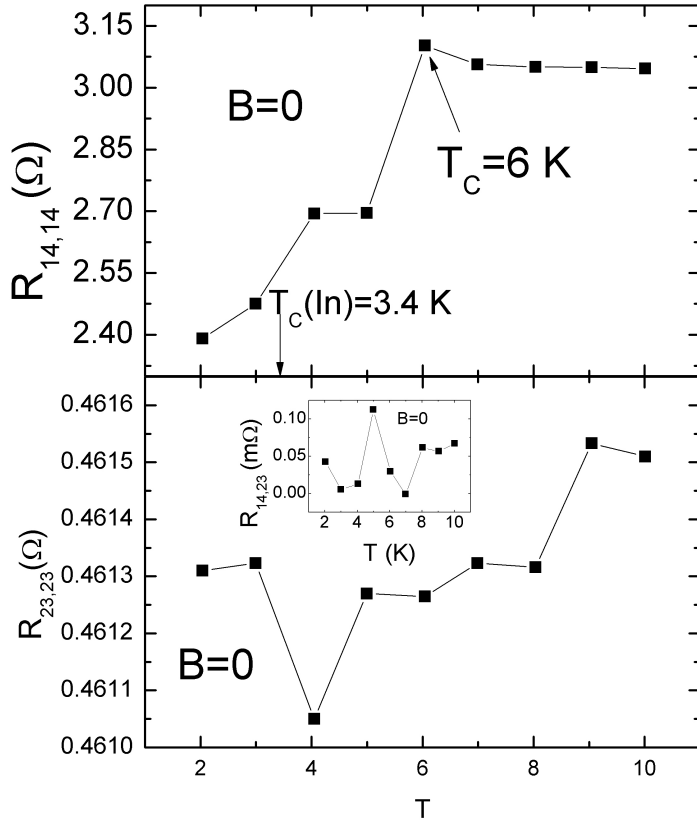


Figura 4.41: Painel superior: resistência versus temperatura para uma primeira amostra de Sb preparada com contatos de In nos terminais 1 e 4 da figura 4.10, mostrando a transição supercondutora que ocorre em torno de 6 K. Painel inferior: resistência versus temperatura para a mesma amostra, com contatos de prata, medida nos terminais 2 e 3 da figura 4.10, mostrando a ausência de transição supercondutora. *Inset*: dados para quatro contatos, mostrando, também, a ausência de transição supercondutora em quatro contatos.

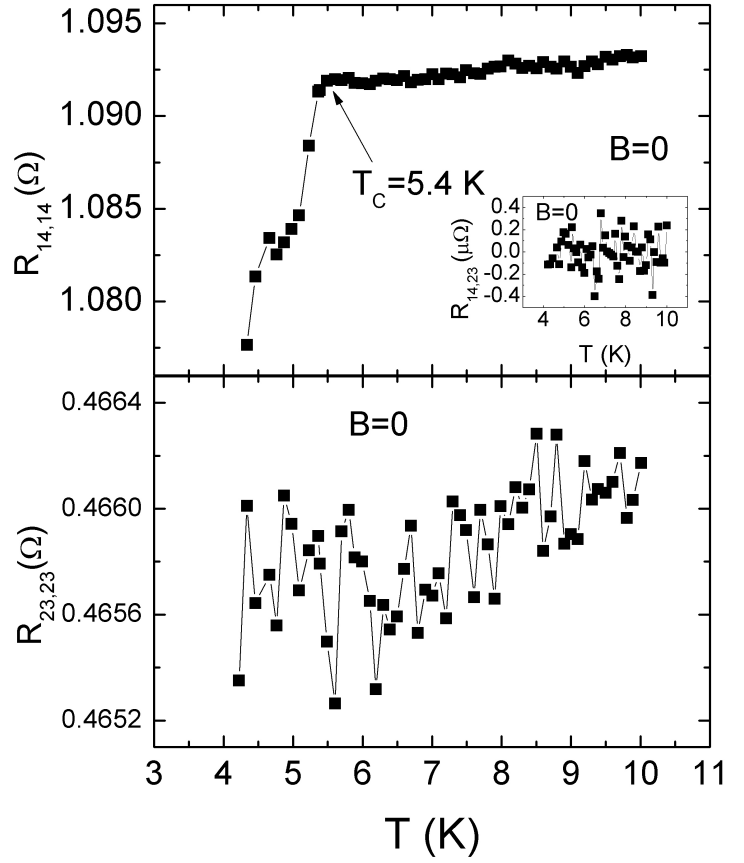


Figura 4.42: Painel superior: resistência versus temperatura para uma primeira amostra de Sb preparada com contatos de In nos terminais 1 e 4 da figura 4.10, mostrando a transição supercondutora que ocorre em torno de 5.4 K. Painel inferior: resistência versus temperatura para a mesma amostra, com contatos de prata, medida nos terminais 2 e 3 da figura 4.10, mostrando a ausência de transição supercondutora. *Inset*: dados para quatro contatos, mostrando, também, a ausência de transição supercondutora em quatro contatos.

conforme já mencionado na seção 2.3, supercondutividade para Sb na interface com metais, como Al, com $T_C \cong 4.5\text{ K}$, próximo do valor obtido aqui. Atribuímos essa observação a um fenômeno de interface, ou a algo similar ao resultado de Hor et al.²⁴, já mostrado anteriormente – subseção 1.2.4 – em que foi feita uma intercalação de Cu em Bi_2Se_3 , ou, ainda,

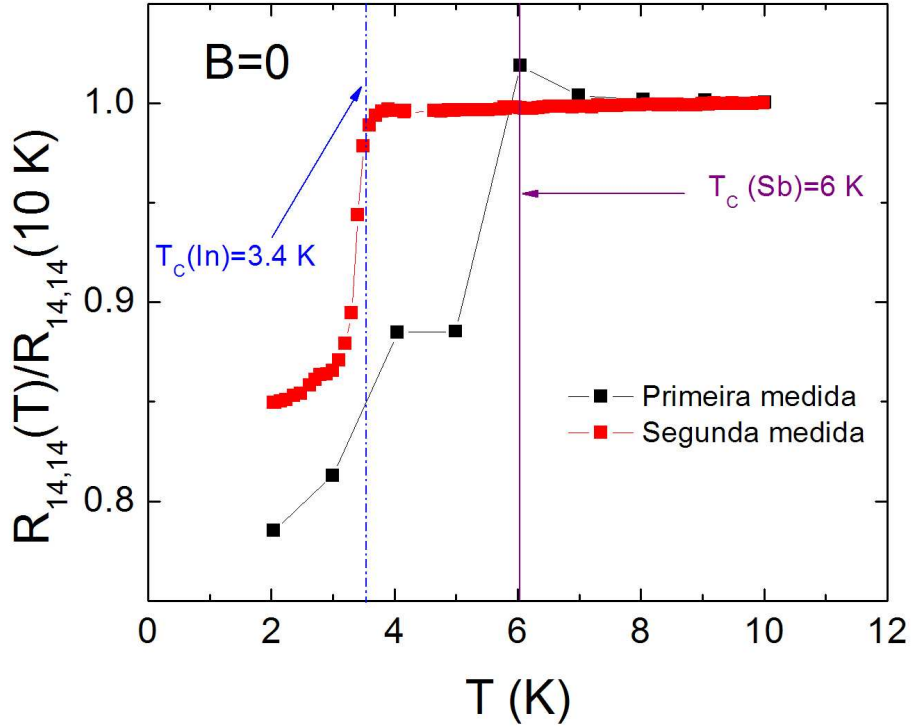


Figura 4.43: Os dados para a primeira amostra de Sb com contatos de In, mostrando que a supercondutividade desaparece com o tempo e somente observamos a transição do In. Mostramos esses dados, a título de comparação, juntamente com os dados da primeira medida, agora normalizados em relação ao valor para 10 K.

como no trabalho de Ye et al.²⁵, em que a intercalação foi de Ag entre camadas quintuplas de Bi_2Se_3 . Em ambos os casos, ocorre um desacoplamento das camadas do material, favorecendo a bidimensionalidade e transformando-o de isolante topológico em supercondutor. É verdade que temos um material policristalino, já que todos os elementos químicos utilizados foram adicionados na forma de pó, mas acreditamos que, numa escala microscópica, exatamente o mesmo efeito tenha ocorrido. Esta também deve ser a situação quando medimos o Sb com contatos de In: o In foi fundido com uma estação de solda e depositado sobre o Sb, de maneira análoga ao que fizemos para investigar a possibilidade de efeito de proximidade em Bi, discutido na subseção 4.2.3. Nesse caso, pode haver, localmente, a intercalação do In entre os planos de Sb, modificando a estrutura eletrônica do sistema e induzindo supercondutividade.

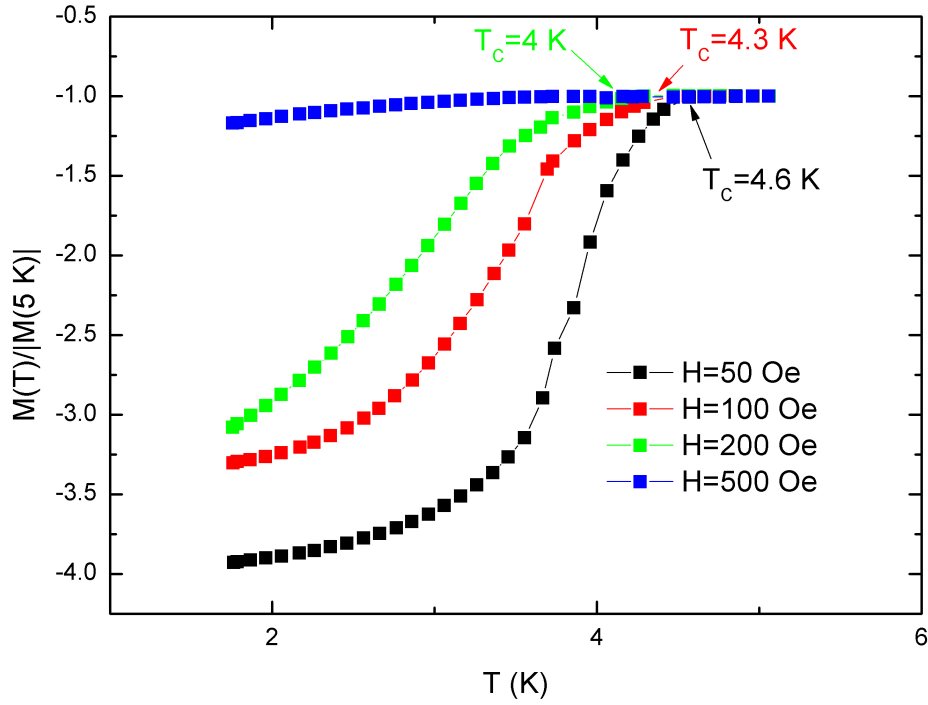


Figura 4.44: A magnetização, normalizada em relação ao valor medido para 10 K, versus temperatura, em quatro valores de campo magnético, para $\text{Sb}_{0.99}\text{Au}_{0.01}$, mostrando a ocorrência de uma transição supercondutora com $T_c = 4.6$ K para $H = 50$ Oe. Mesmo para $H = 500$ Oe ainda há transição, embora muito suprimida pelo campo magnético e, conseqüentemente, é difícil definir o valor exato de T_c .

4.4 Resultados para $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

4.4.1 Oscilações quânticas - estudo da evolução da superfície de Fermi

Conforme mencionado na seção 2.4, o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ apresenta propriedades de isolante topológico, um sistema isolante no volume mas condutor na superfície. Investigamos, um pouco mais detalhadamente, as propriedades desse sistema, utilizando, para isso, monocristais fornecidos por um colaborador do grupo, o Dr. Kamran Behnia (do *Centre National de la Recherche Scientifique*, do *Laboratoire de Physique Quantique, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles*, Paris - França). Foram estudadas amostras com os seguintes valores de x : 0, 0.028, 0.037, 0.052 e 0.071. Sabe-se (vide referência 26 e seção 2.4)

que o Bi puro, ou seja, $x = 0$, é um semimetal. O caráter semimetálico do Bi é determinado pela superposição do máximo da banda de valência, no ponto T, e o mínimo da banda de condução, no ponto L, da zona de Brillouin reduzida. Quando preparamos uma liga de Bi com Sb, esta superposição gradualmente diminui até desaparecer em torno de $x \cong 0.07$. As ligas cuja porcentagem de Sb estão na região compreendida entre 0.07 e 0.22 são semicondutoras. Para $x \cong 0.22$, o mínimo da banda de condução no ponto L se sobrepõe com o máximo de uma banda de valência adicional e o sistema passa de semicondutor para semimetálico. O *gap* de energia direto no ponto L entre as bandas de condução e valência diminui, inicialmente, com o aumento da porcentagem de Sb, para tornar a crescer, após a inversão das duas bandas em $x \cong 0.04$. – vide referência 26 e a figura 2.18. A fim de verificar esse *crossover*, fizemos, primeiramente, uma análise da evolução da superfície de Fermi dessas amostras por meio de medidas de oscilações quânticas da susceptibilidade (efeito de Haas - van Alphen) em cada uma delas, aplicando o campo magnético tanto na direção paralela quanto na direção perpendicular ao plano da amostra. Cabe lembrar que, na direção do plano, temos os três pacotes elipsoidais de elétrons, com espectro de Dirac, ao passo que, na direção perpendicular ao plano (paralelo ao eixo trigonal), temos o pacote elipsoidal de buracos, conforme se pode ver na figura 4.45.

Oscilações quânticas para campo magnético paralelo ao plano da amostra

Começamos pela amostra com $x = 0$, ou seja, um monocristal de Bi (nas seções anteriores tratamos de policristais de Bi). Mostramos, na figura 4.46 as oscilações quânticas, bem como a análise de Fourier dos dados. Observamos claramente a presença das oscilações quânticas, com uma única frequência, em torno de 1.25 T, em excelente acordo com o valor observado para Bi, com o campo magnético na mesma direção, por Behnia et al.¹⁶, para amostras obtidas a partir da mesma barra de Bi policristalina, mencionada na seção 4.2.1.

Mostramos, também, as oscilações quânticas para as demais amostras, bem como as respectivas análises de Fourier, quando possíveis de se obter, nas figuras 4.48, 4.49 e 4.50.

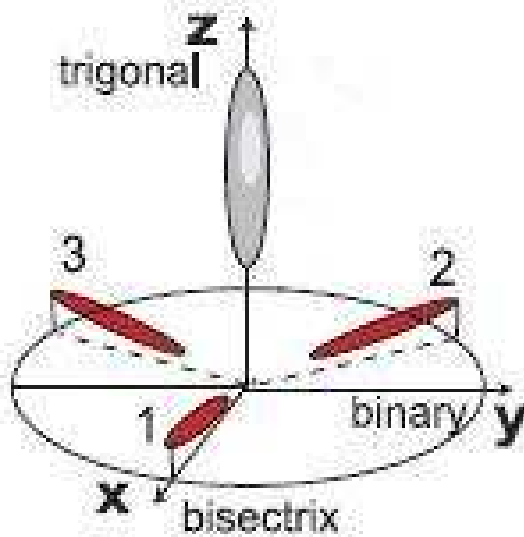


Figura 4.45: Os pacotes de buracos, localizados próximos ao plano, e o pacote de elétrons, localizado na direção do eixo trigonal – fonte: referência 27

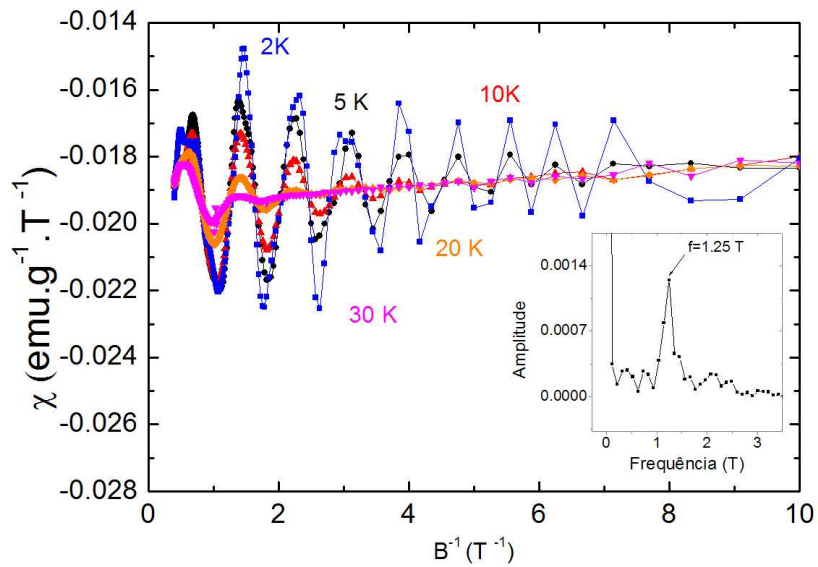


Figura 4.46: As oscilações quânticas da susceptibilidade magnética em função do recíproco do campo magnético, aplicado paralelo ao plano da amostra, para a amostra da série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0$, para várias temperaturas. *Inset*: o resultado da análise de Fourier dos mesmos dados, mostrando a ocorrência de uma única frequência, em torno de 1.25 T.

A partir da amplitude das oscilações quânticas é possível estimar a massa efetiva dos portadores, utilizando, para isso, a equação de Lifshitz-Kosevich, equação 4.10, que relaciona

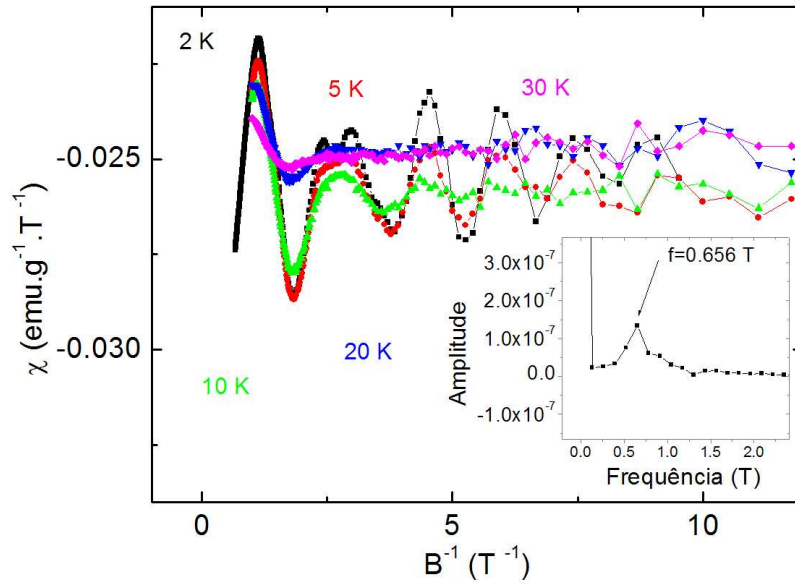


Figura 4.47: As oscilações quânticas da susceptibilidade magnética em função do recíproco do campo magnético, aplicado paralelo ao plano da amostra, para a amostra da série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.028$, para várias temperaturas. *Inset*: o resultado da análise de Fourier dos mesmos dados, mostrando a ocorrência de uma única frequência, em torno de 0.656 T.

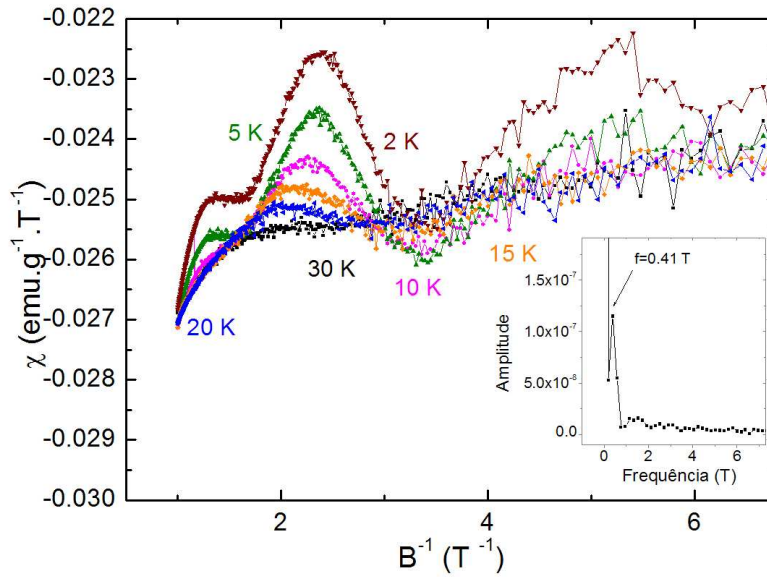


Figura 4.48: As oscilações quânticas da susceptibilidade magnética em função do recíproco do campo magnético, aplicado paralelo ao plano da amostra, para a amostra da série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.037$, para várias temperaturas. *Inset*: o resultado da análise de Fourier dos mesmos dados, mostrando a ocorrência de uma única frequência, em torno de 0.41 T.

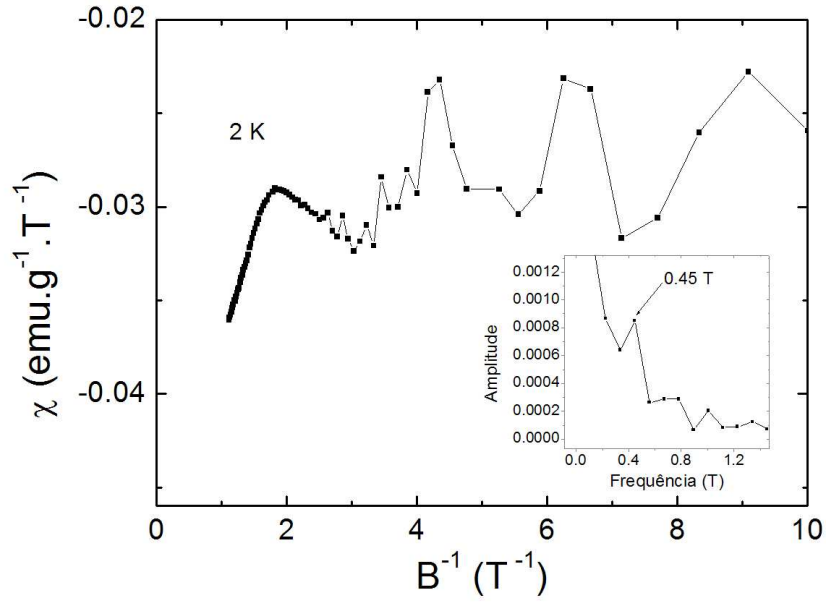


Figura 4.49: As oscilações quânticas da susceptibilidade magnética em função do recíproco do campo magnético, aplicado paralelo ao plano da amostra, para a amostra da série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.052$, para 2 K. *Inset*: o resultado da análise de Fourier dos mesmos dados, mostrando a ocorrência de uma única frequência, em torno de 0.45 T.

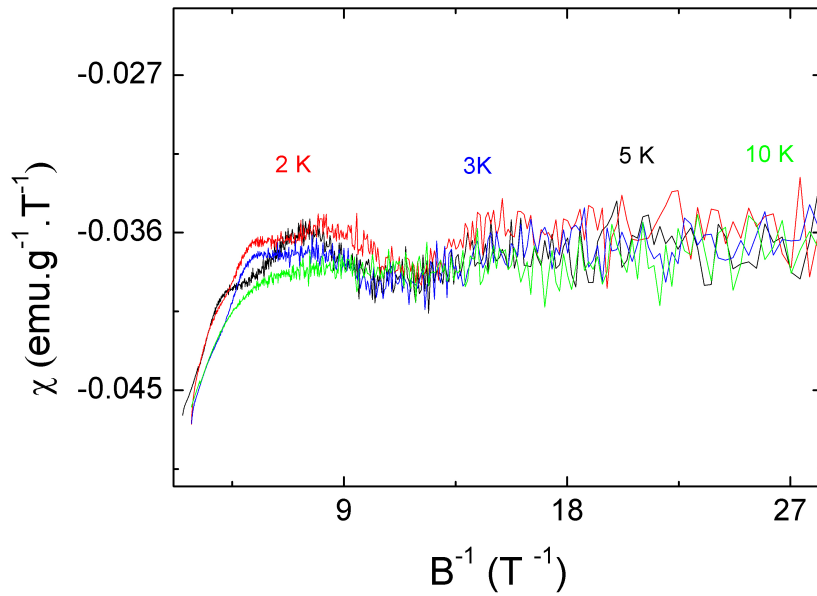


Figura 4.50: As oscilações quânticas da susceptibilidade magnética em função do recíproco do campo magnético, aplicado paralelo ao plano da amostra, para a amostra da série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.052$, para várias temperaturas. Para esta amostra não foi possível realizar a análise de Fourier, mas estimamos a frequência, em torno de 0.125 T.

a amplitude das oscilações e a temperatura T :

$$A(T) = A \frac{\alpha m^* T / B}{\sinh(\alpha m^* T / B)} \quad \text{ou} \quad \frac{A}{T} \propto \left(\sinh \left[\frac{14.69 m^* T}{B} \right] \right)^{-1} \quad (4.10)$$

em que $\alpha = 2\pi^2 c k_B / e \hbar \cong 14.69 \text{ T/K}$ e A é a amplitude da oscilação. Assim, escolhendo um determinado máximo da oscilação, correspondente a um certo valor de campo magnético, para várias temperaturas e ajustando os dados pela equação 4.10, obtém-se a massa efetiva m^* . Mostramos, na tabela 4.2 os valores obtidos. Observamos que a massa calculada para

x	m^*/m_0
0	2×10^{-2}
2.8%	9×10^{-3}
3.7%	5×10^{-3}
5.2%	***
7.1%	2×10^{-3}

Tabela 4.2: A massa efetiva calculada para cada uma das amostras estudadas, em relação à massa do elétron livre m_0 , com exceção da amostra com $x = 0.052$, para a qual foram medidas as oscilações quânticas para uma única temperatura.

$x = 0$, ou seja, Bi puro, está de acordo com o valor obtido na literatura²⁸. Esse cálculo só não foi possível para $x = 0.052$, em que não foram medidas as oscilações quânticas em mais de uma temperatura.

Oscilações quânticas para campo magnético perpendicular ao plano da amostra

Foi, também, estudado o efeito de Haas - van Alphen com campo magnético aplicado na direção do eixo c , ou seja, perpendicular ao plano da amostra, para as amostras com $x = 0.028$, $x = 0.037$ e $x = 0.071$, todas em 2 K bem como para a amostra com $x = 0.052$, esta última por meio de oscilações da resistência elétrica, ou seja, efeito Shubnikov - de Haas, em 400 mK. Os dados para essas amostras são mostrados nas figuras 4.51, 4.52, 4.53 e 4.54, respectivamente.

Mostramos, na figura 4.55, as frequências calculadas em função de x , para ambas as

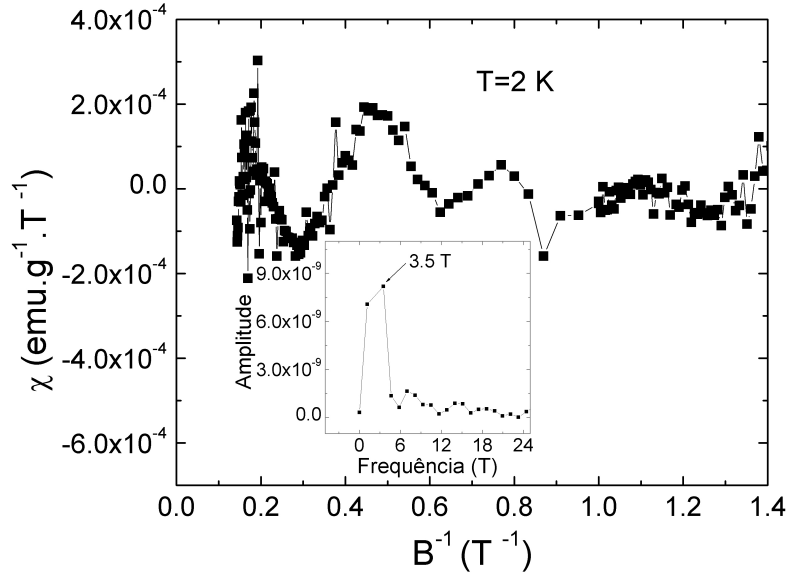


Figura 4.51: A susceptibilidade em função do recíproco do campo magnético, para a amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.028$, mostrando a ocorrência de oscilações quânticas com o campo magnético aplicado na direção do eixo c , medida para $T = 2$ K. Os dados mostrados foram obtidos após a subtração do *background* dado pela equação $\chi = -3.62 \times 10^{-3} \exp[1/(3.25 \times 10^{-1}B)] - 1.8 \times 10^{-2}$. *Inset*: a análise de Fourier dos dados, mostrando a ocorrência de uma frequência de oscilação em torno de 3.5 T.

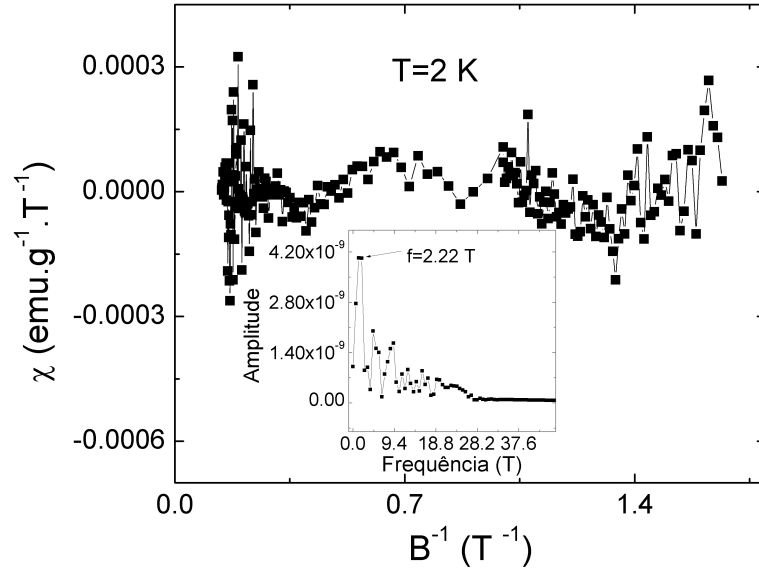


Figura 4.52: A susceptibilidade em função do recíproco do campo magnético, para a amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.037$, mostrando a ocorrência de oscilações quânticas com o campo magnético aplicado na direção do eixo c , medida para $T = 2$ K. Os dados mostrados foram obtidos após a subtração do *background* dado pela equação $\chi = -1.95 \times 10^{-2} - 4.1 \times 10^{-3} \exp[1/(7.76 \times 10^{-2}B)] - 3.2 \times 10^{-2} \exp[1/(3.58 \times 10^{-2}B)]$. *Inset*: a análise de Fourier dos dados, mostrando a ocorrência de uma frequência de oscilação em torno de 2.22 T.

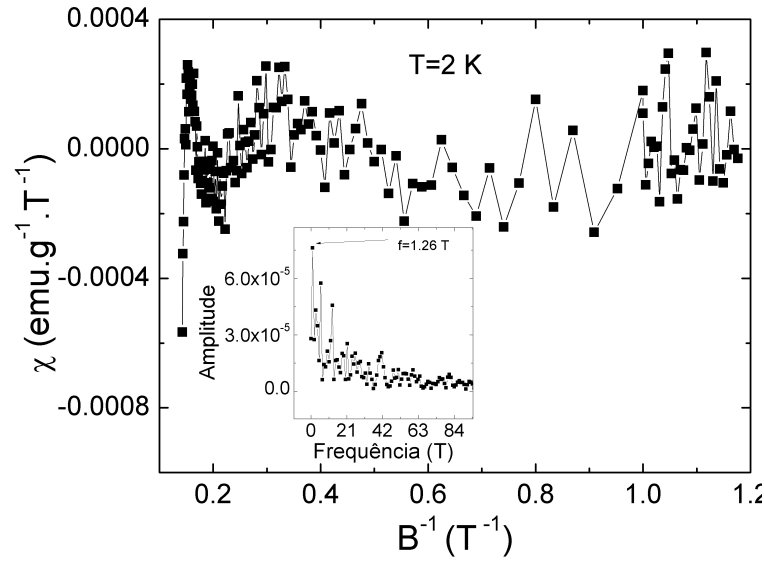


Figura 4.53: A susceptibilidade em função do recíproco do campo magnético, para a amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.071$, mostrando a ocorrência de oscilações quânticas com o campo magnético aplicado na direção do eixo c , medida para $T = 2$ K. Os dados mostrados foram obtidos após a subtração do *background* dado pela equação $\chi = -5 \times 10^{-6} - 8.02 \exp[-1/(4.4 \times 10^{-1}B)] + 3880 \exp[-1/(2.88 \times 10^{-2}B)]$. *Inset*: a análise de Fourier dos dados, mostrando a ocorrência de uma frequência de oscilação em torno de 2.64 T.

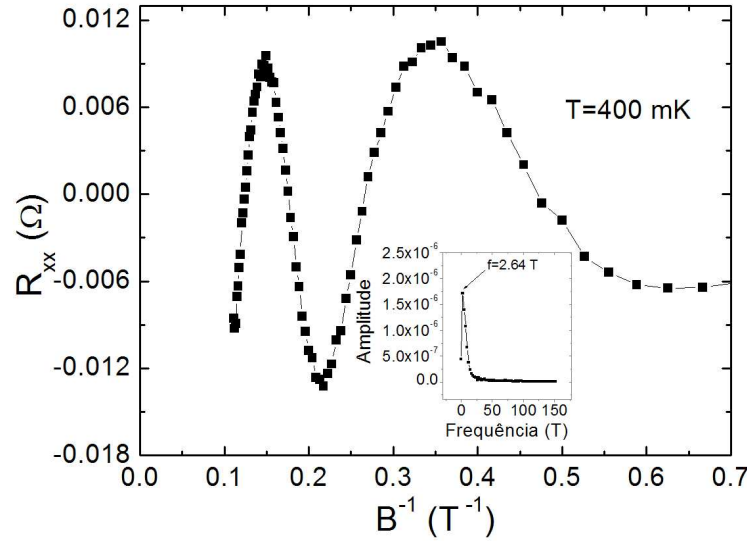


Figura 4.54: A resistência longitudinal em função do recíproco do campo magnético, para a amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.052$, mostrando a ocorrência de oscilações quânticas com o campo magnético aplicado na direção do eixo c , medida para $T = 400$ mK, após a subtração do *background* dado pela equação $R_{xx} = 0.021 + 0.167 \exp[-(B^{-1} - 0.0674)/0.59001] + 1.24 \exp[-(B^{-1} - 0.0674)/0.06727]$. *Inset*, a análise de Fourier dos dados, mostrando a ocorrência de uma frequência de oscilação em torno de 2.64 T.

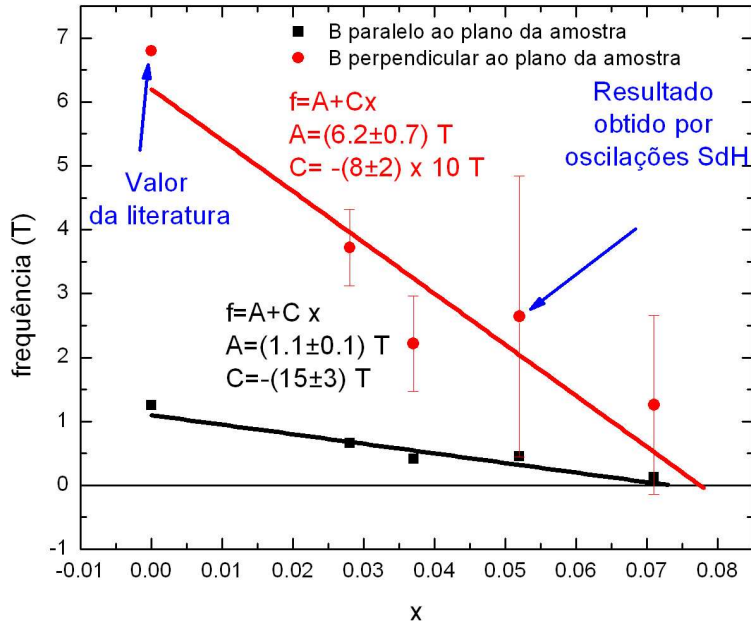


Figura 4.55: A frequência de oscilação, tanto na direção paralela quanto perpendicular, em função de x , para as amostras do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, mostrando que a superfície de Fermi desaparece em torno de $x = 0.073$ e $x = 0.078$, respectivamente, essencialmente o mesmo valor, dada a imprecisão da medida.

configurações. Ajustando os dados por uma reta, observamos que, em ambas as situações, eles convergem, aproximadamente, para o mesmo valor: 0.073 e 0.0775, ou seja, ambas as configurações refletem o desaparecimento da superfície de Fermi para a mesma concentração de Sb.

4.4.2 Dependência da susceptibilidade diamagnética em relação a x

Também medimos, para campos magnéticos aplicados na direção do eixo c , o *loop* de magnetização até 2 kOe. Primeiramente, observamos, conforme se pode ver na figura 4.56, que não há, nessa faixa de campos magnéticos, histerese para nenhuma das amostras. Além disso, se colocarmos num gráfico o módulo da susceptibilidade diamagnética recíproca $|1/\chi|$ em função do valor de x – figura 4.57, vemos que $|1/\chi|$ vale zero, ou seja, $\chi \rightarrow \infty$ para $x = 0.072$, conforme se pode concluir a partir do ajuste por uma lei de potência dada pela

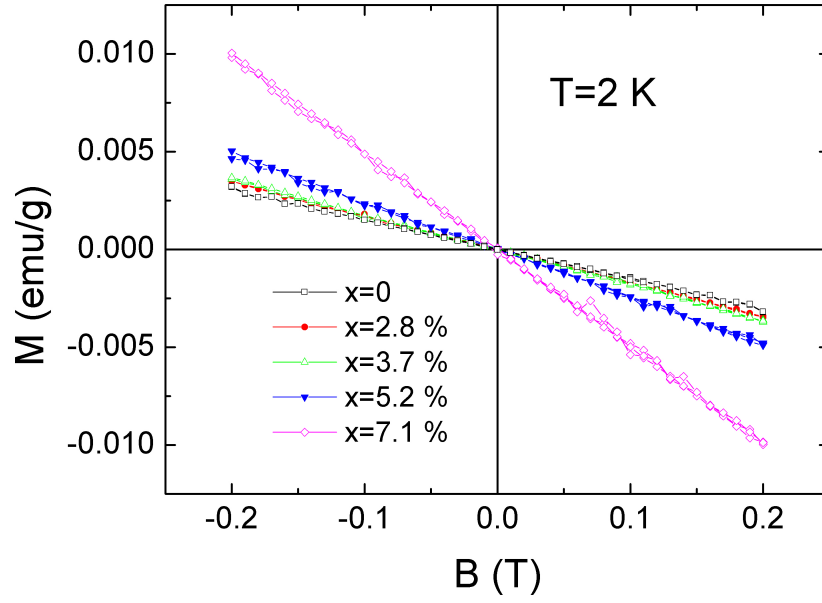


Figura 4.56: A magnetização em função do campo magnético, mostrando a ausência de histerese para todas as amostras estudadas.

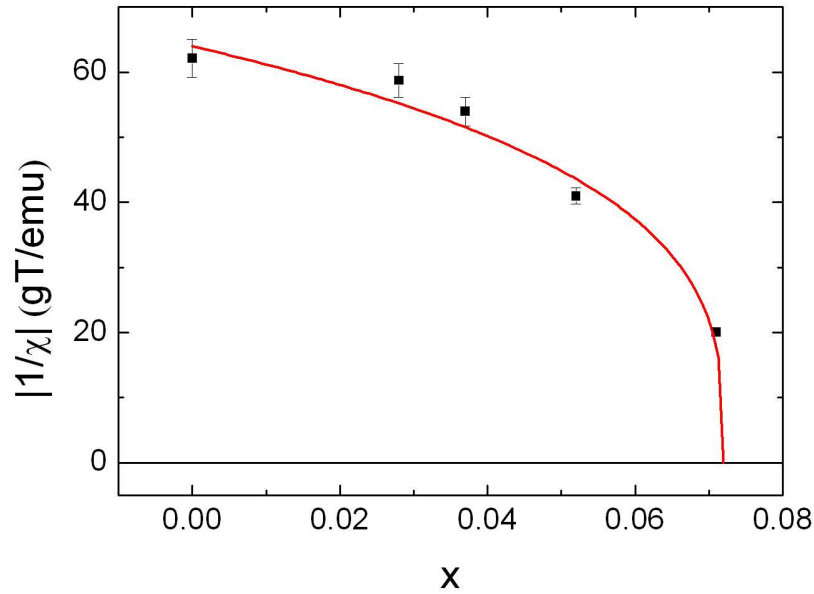


Figura 4.57: O inverso do módulo da susceptibilidade em função de x , bem como o ajuste segundo uma lei de potência dada pela equação $|1/\chi| = A(1 - x/x_c)^\alpha$, com $A = 64 \pm 3$ gT/emu, $x_c = 0.072 \pm 0.002$ e $\alpha = 0.30 \pm 0.09$, para as amostras da série $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, mostrando que, para $x = 0.072$, $|1/\chi| = 0$, ou seja, $|\chi| \rightarrow \infty$.

equação $\frac{1}{\chi} \propto (1 - \frac{x}{x_c})^\alpha$, com x_c o valor crítico de x_c e α um expoente crítico. Esse é o tipo de equação usado para descrever fenômenos críticos²⁹. Em outras palavras, para $x = 0.072$, o mesmo valor em que ocorre o desaparecimento da superfície de Fermi (dentro dos erros experimentais) há uma divergência da susceptibilidade diamagnética. Isso está de acordo com o apresentado na seção 2.5 e na referência 30. Isto é mais uma comprovação de que o diamagnetismo desse sistema é ainda mais intenso quando a densidade de estados no nível de Fermi é zero, ou, pelo menos, muito pequena, devido ao surgimento de correntes diamagnéticas locais, que se opõem a um campo magnético externo, o que não deve ocorrer próximo à fronteira do *gap*, em que começa a ocorrer transferência de elétrons de orbitais locais para orbitais vizinhos, devido ao espalhamento, resultando numa redução da corrente diamagnética³¹. Sabemos que, à medida que aumentamos x , nos aproximamos, cada vez mais, da situação ideal em que temos densidade de estados nula no nível de Fermi. Assim, a divergência da susceptibilidade diamagnética à medida em que x tende a 0.07 é outra forma de comprovar, experimentalmente, o desaparecimento da superfície do Fermi do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$.

Utilizando o modelo de Fukuyama³⁰, discutido na seção 2.5, que relaciona a susceptibilidade ao potencial químico μ (ou nível de Fermi) e ao amortecimento presente no sistema, Γ , pela equação:

$$\chi = \chi_0 \frac{1}{1 + Y^2} \quad (4.11)$$

com $Y = \mu/\Gamma$, podemos estimar a dependência de Γ em relação a x (usaremos a letra Y , em vez de X , que foi a letra usada na referência³⁰ para evitar confusão com x , que mede a concentração de antimônio). Entretanto, precisamos, do valor de μ em função de x . Utilizaremos os valores apresentados por Wehrli³². Plotando μ versus x obtemos a curva mostrada na figura 4.58. Para obter os valores de μ para as nossas amostras, fizemos um ajuste desses dados por uma função linear dada por $A + Bx$, com $A = 27.824 \pm 0.009 \text{ meV}$ e $B = -376.8 \pm 0.2 \text{ meV}$. Um único valor para Γ não é suficiente para ajustar os nossos dados. Assim, concluímos que Γ deve ser uma função de μ , o que é bastante razoável. O resultado é mostrado na figura 4.59, em que Γ foi calculado a partir da equação 4.11, a partir dos nossos dados ex-

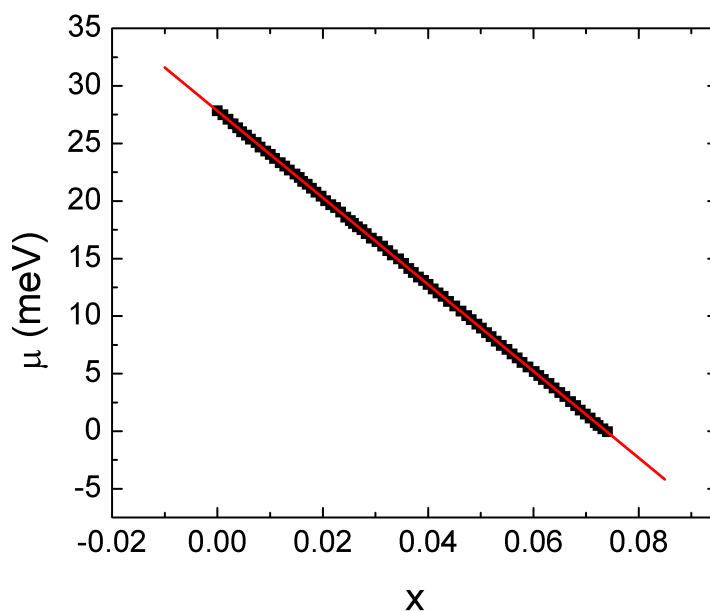


Figura 4.58: O potencial químico μ versus x , obtido da referência 32. A linha vermelha é um ajuste segundo a equação $A + Bx$, com $A = 27.824 \pm 0.009 \text{ meV}$ e $B = -376.8 \pm 0.2 \text{ meV}$.

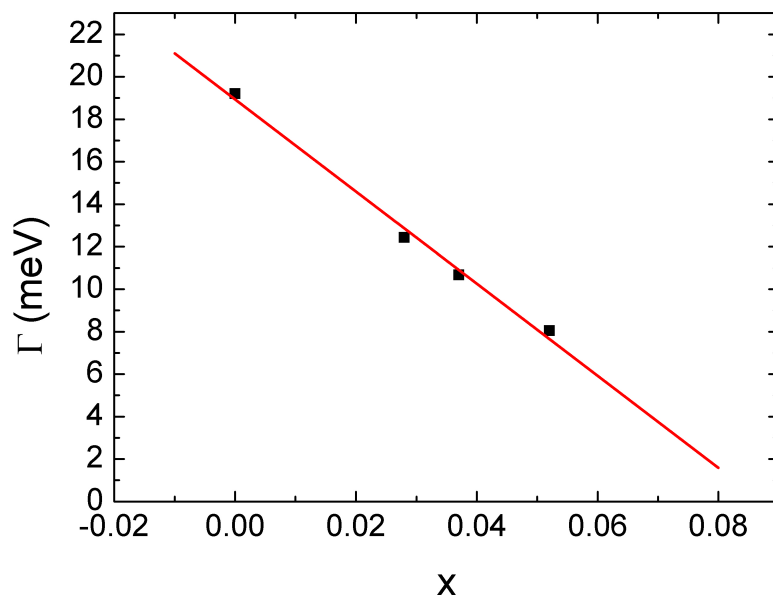


Figura 4.59: O parâmetro Γ , que mede o amortecimento na amostra, versus x , para as nossas amostras do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, bem como o ajuste segundo uma função linear $A + Bx$, com $A = 18.9 \pm 0.4 \text{ meV}$ e $B = -(22 \pm 1) \times 10 \text{ meV}$ (linha vermelha).

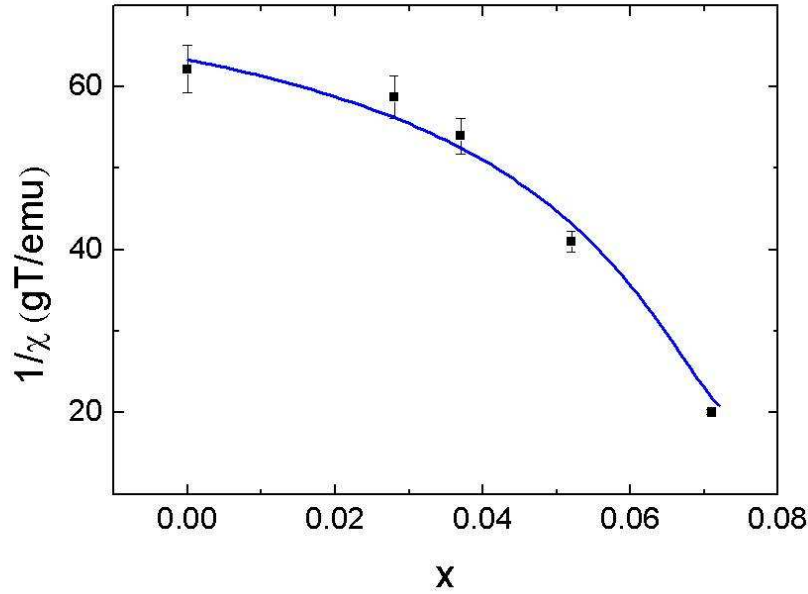


Figura 4.60: O inverso da susceptibilidade em função de x , bem como o ajuste segundo a equação 4.11, usando os valores anteriormente calculados de μ e Γ em função de x .

perimentais e, posteriormente, foi feito um ajuste linear segundo a equação $A + Bx$, com $A = 18.9 \pm 0.4 \text{ meV}$ e $B = -(22 \pm 1) \times 10 \text{ meV}$. A partir disso, recalculamos χ , usando $\chi_0 = 0.04988 \text{ emu.g}^{-1}.\text{T}^{-1}$, o valor que medimos para $x = 0.071$, conforme mostrado na figura 4.60. Evidentemente, trata-se de uma estimativa, mas condizente com o fato de que, à medida em que nos aproximamos do ponto de Dirac, a tendência é o amortecimento ficar cada vez menor, dada a redução da densidade de estados no nível de Fermi. Concluimos, então, que é necessária uma reformulação da teoria de Fukuyama³⁰, incluindo Γ variável.

4.4.3 Isolantes topológicos na presença de campo magnético

Para estas medidas, centralizamos nossa atenção na amostra com $x = 0.052$, mais próxima do ponto em que se fecha o *gap* indireto e surge o ponto de Dirac. Mostramos, na figura 4.61, um esquema da amostra e da maneira como foram preparados os contatos. Primeiramente, notamos, tanto por medidas magnéticas quanto de transporte, a ausência de supercondutividade nesta amostra – figuras 4.62 e 4.63.

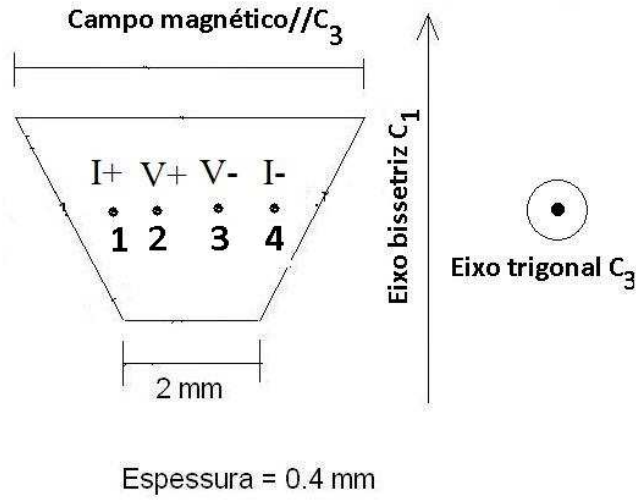


Figura 4.61: Geometria da amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.052$ estudada.

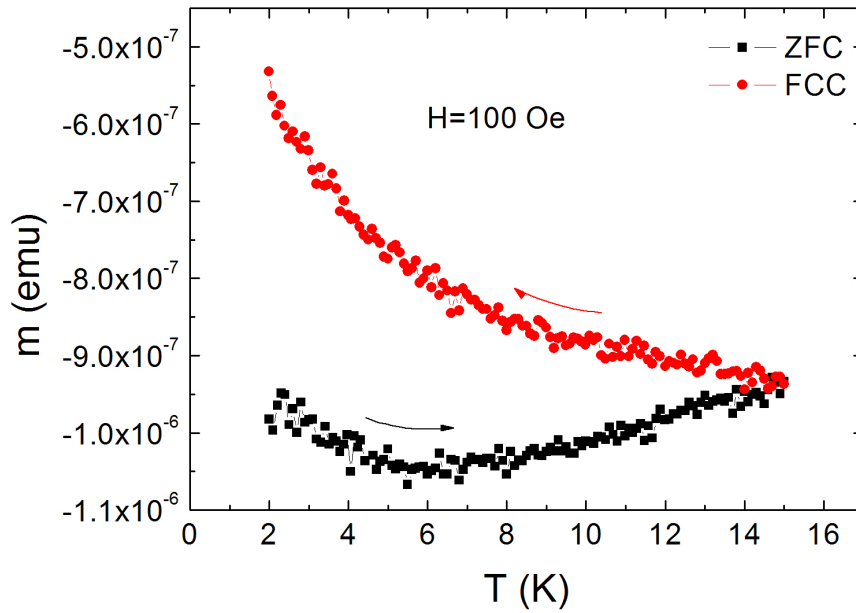


Figura 4.62: O momento magnético versus a temperatura, medido em $H = 100$ Oe, com $H // C_3$, mostrando que não há supercondutividade ou outro tipo de anomalia, para a amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.052$.

Realizamos um estudo do comportamento desta amostra quando aplicamos corrente pelos terminais 1 e 4 e medimos voltagem pelos terminais 2 e 3, conforme esquematizado na figura 4.61, tanto com o campo magnético paralelo ao eixo C_3 quanto paralelo ao eixo C_1 . Os

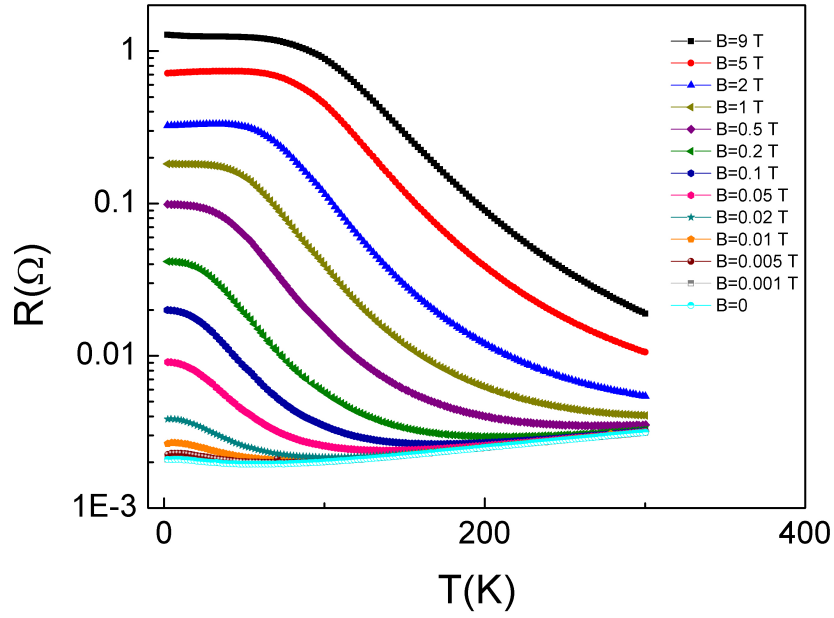


Figura 4.63: A tensão versus temperatura, para vários campos magnéticos paralelos a C_3 , mostrando a ocorrência de transição metal-isolante mesmo em campo zero, medido segundo a configuração da figura 4.61, para a amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.052$.

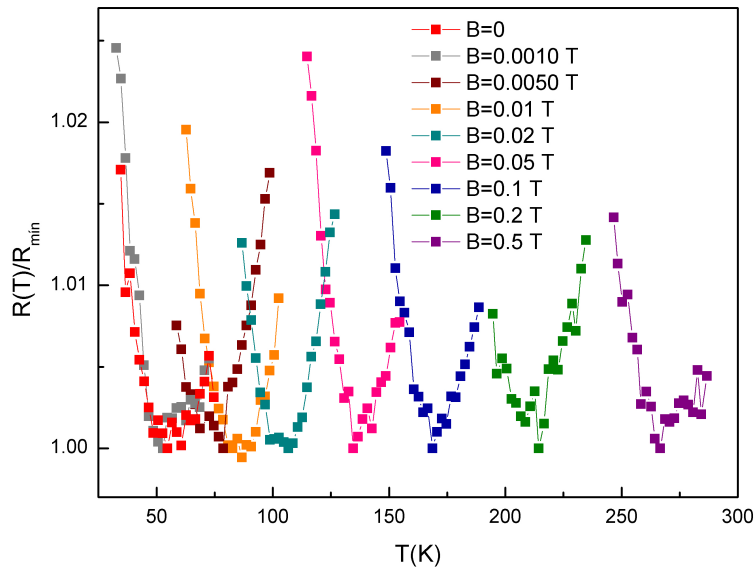


Figura 4.64: Tensão em função da temperatura para vários campos magnéticos paralelos a C_3 , próximo à transição metal-isolante, normalizado em relação ao valor da tensão mínima, medido segundo a configuração da figura 4.61, para a amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.052$.

resultados obtidos mostram que a amostra apresenta uma transição metal-isolante **mesmo em campo zero**, conforme se pode ver em mais detalhes na figura 4.64, em que são mostrados os mesmos dados da figura 4.63, até 0.5 T, normalizados em relação ao valor de mínimo da resistência, que é o ponto em que ocorre a transição.

É sabido que, mediante a aplicação de campo magnético, pode ocorrer, em certos sistemas, como, por exemplo, grafite e bismuto³³, uma transição metal-isolante, que pode ser explicada como resultando de uma transição metal de Bose-isolante²². A principal diferença, entretanto, para os resultados obtidos para este sistema, é a observação dessa transição **mesmo na ausência de campo magnético**, o que evidencia um estado isolante na amostra. A observação cuidadosa da figura 4.63, para baixas temperaturas, mostra uma saturação da resistência para baixas temperaturas, o que sugere um estado fundamental condutor.

Resultados semelhantes foram obtidos, também – vide figuras 4.66 e 4.67, mediante a aplicação de corrente e campo magnético na direção C_1 , conforme esquematizado na figura 4.65. Mostramos, na figura 4.68, o diagrama de fase para esta amostra, nas duas configurações, bem como o diagrama de fase correspondente da mesma amostra de Bi policristalino

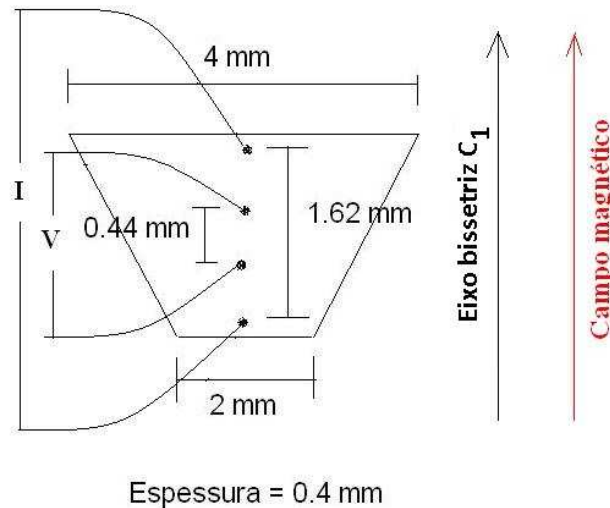


Figura 4.65: Outra configuração de contatos estudada para a amostra de $Bi_{1-x}Sb_x$, com $x = 0.052$.

com grandes cristalitos cujos resultados já foram apresentados anteriormente neste trabalho, bem como na referência³³ e na seção 2.6, além de um ajuste segundo uma lei de potências do

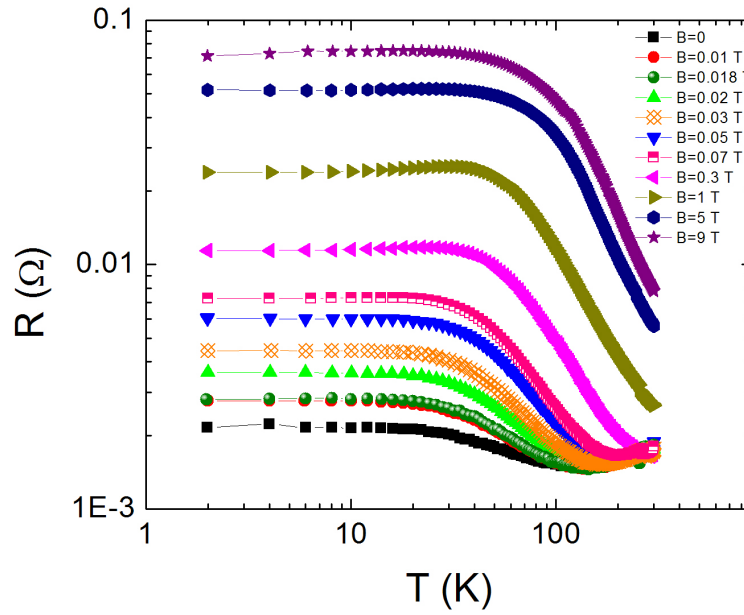


Figura 4.66: A resistência versus temperatura, para vários campos magnéticos paralelos a C_1 , mostrando a ocorrência de transição metal-isolante mesmo em campo zero, para a configuração mostrada na figura 4.65, para a amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.052$.

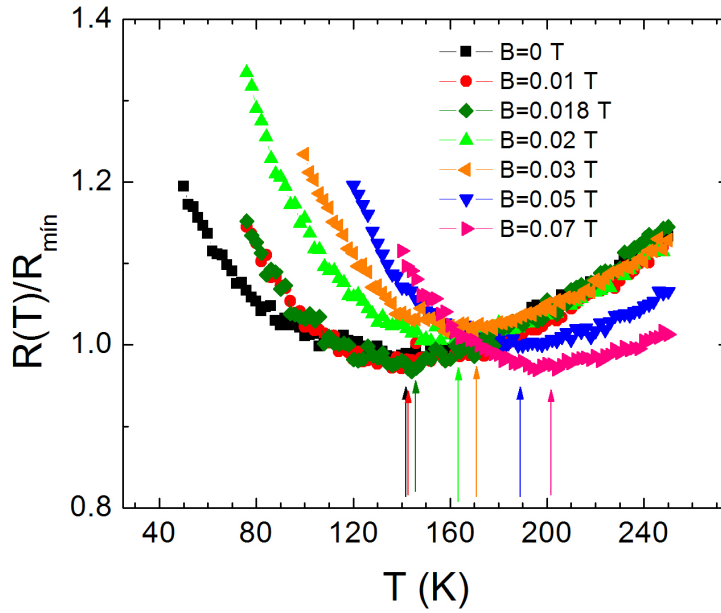


Figura 4.67: Resistência em função da temperatura para vários campos magnéticos paralelos a C_1 , próximo à transição metal-isolante, normalizado em relação ao valor da resistência mínima, medido segundo a configuração da figura 4.65, para a amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, com $x = 0.052$.

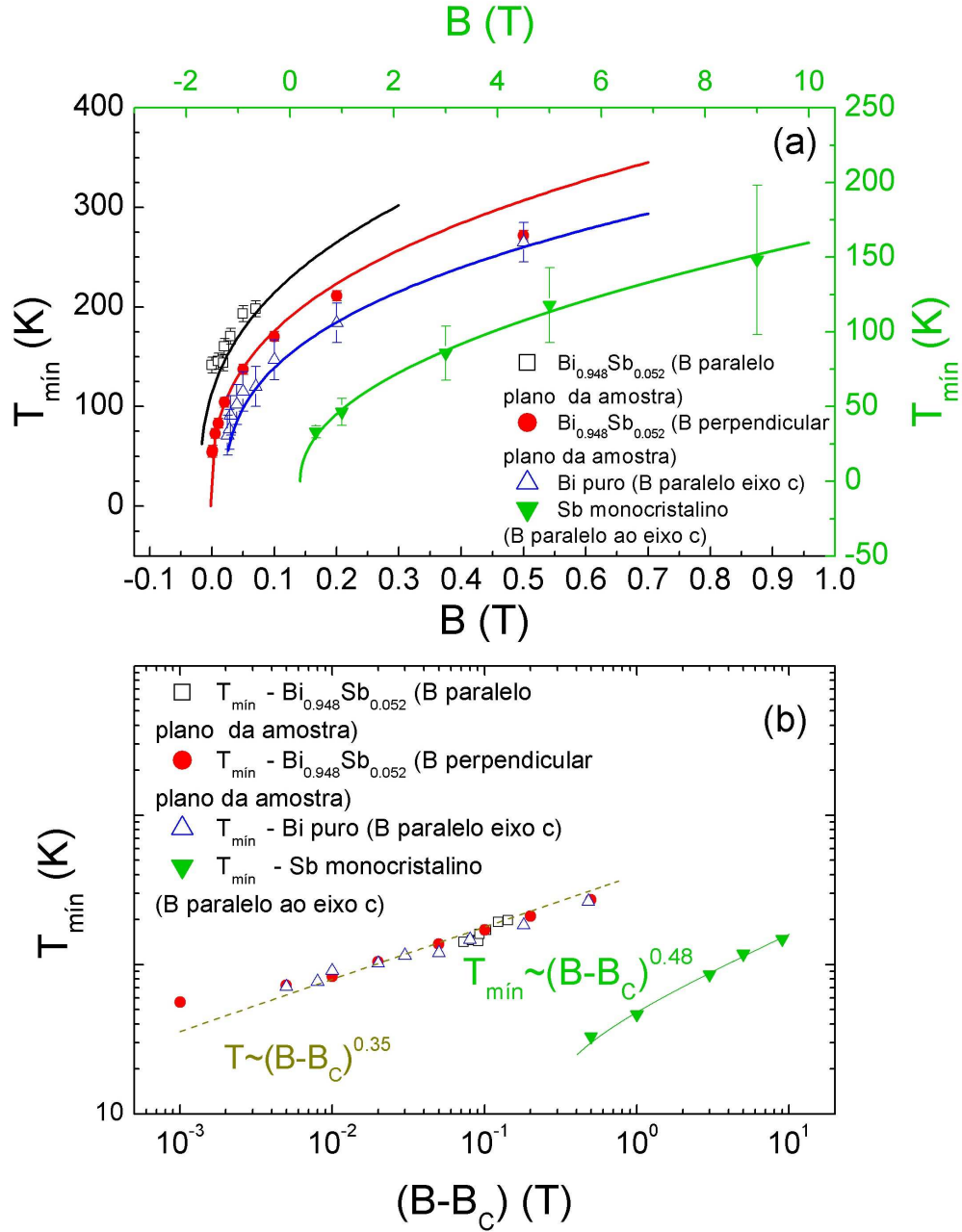


Figura 4.68: (a) Diagrama de fase da temperatura T versus campo magnético B para a amostra de $\text{Bi}_{0.948}\text{Sb}_{0.052}$ com o campo paralelo (curva preta) e perpendicular ao plano da amostra (curva vermelha), além das curvas correspondentes para Bi policristalino (curva azul) e Sb monocristalino (curva verde escura). As linhas são ajustes segundo a lei de potência $T \propto (B - B_C)^\alpha$, com $B_C = -0.02$ T e $\alpha = 0.35$, $B_C = -0.00218$ T e $\alpha = 0.35$, $B_C = 0.002$ T e $\alpha = 0.35$ e $B_C = 0.2$ T e $\alpha = 0.48$, respectivamente. Vemos que o diagrama para o Sb destoa bastante dos demais; por essa razão, utilizamos, para ele, outra escala, a mostrada em verde escuro. (b) Os mesmos dados, replotados em escala dilogarítmica para T_{\min} versus $B - B_C$, mostrando que os dados para Bi e $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ se comportam como $T_{\min} \propto (B - B_C)^\alpha$, mas não para Sb, em que se tem $T_{\min} \propto (B - 0.2)^{0.48}$.

tipo $T \propto (B - B_C)^\alpha$, que descreve a transição metal isolante observada nos três casos. Note-se que, embora a forma da curva seja relativamente similar para todos, há uma diferença crucial entre elas: para a amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, os campos de *crossover* B_C são negativos, ao passo que, para Bi, é positivo. Isso nada mais é do que um reflexo da ocorrência de transição metal-isolante já em campo zero, que não foi observada para Bi puro. Incluímos, também, os dados para Sb, já mostrados na figura 4.39, a título de comparação. Vemos que eles destoam bastante dos demais; por essa razão, utilizamos, para ele, outra escala, a mostrada em verde escuro.

Resumindo nossas observações: temos uma transição metal-isolante já em campo zero, evidenciando um estado isolante no volume e, além disso, temos uma saturação da resistência para baixas temperaturas, indicando um estado fundamental condutor. Essas são as duas características de um isolante topológico.

Podemos comparar com um resultado da literatura, mostrado na figura 4.69, em que foram estudadas várias concentrações de Sb e também foram observados o mínimo e o estado metálico, evidenciado pela queda da resistência para baixas temperaturas³⁴. Mostramos, na figura 4.70, os mesmos dados da figura 4.69, em torno do mínimo da resistência, normalizado em relação ao valor da resistência nesse mínimo. Mostramos, também, nas figuras 4.71(a) e 4.71(b) os diagramas de fase para x , $T_{\text{mín}}$ e B , incluindo os resultados para a nossa amostra e para as amostras da referência 34. Não tomamos valores de x muito acima de 0.1, dado que já estaríamos muito além da transição semimetal-isolante topológico. Um aspecto muito curioso acerca deste sistema é o fato de que a aplicação de campo magnético não destrói o efeito, mas **favorece-o**, deslocando o mínimo das curvas de $V \times T$ para temperaturas mais altas; em outras palavras, parece ser possível favorecer o estado isolante topológico tanto aumentando a concentração de antimônio x – o que é esperado, dado que o aumento de x leva a amostra para mais próximo do estado isolante topológico, conforme discutido na seção 2.4 – quanto aplicando campo magnético. É possível, como discutido na subseção 1.2.3 e no trabalho de Tkahchov e Hakiewicz,³⁵ que o campo magnético não destrua totalmente o

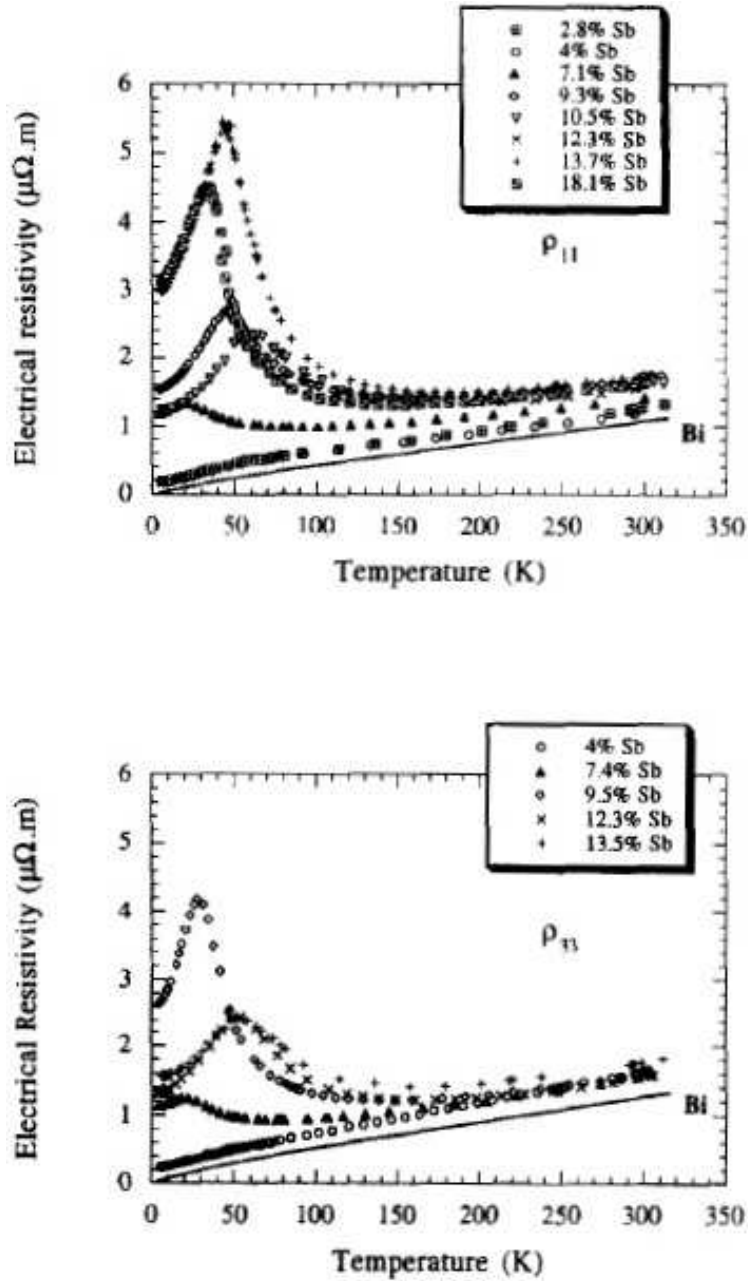


Figura 4.69: Dependência com relação à temperatura da resistividade longitudinal de várias amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, nas direções paralela ρ_{11} e perpendicular ao plano da amostra ρ_{33} , para várias concentrações de Sb. A linha sólida representa a curva para Bi puro – fonte: referência 34.

estado isolante topológico, mas, somente, faça com que ambos os estados superficiais adquiram velocidades de grupo diferentes. Entretanto, nenhuma teoria conhecida explica o fato de a aplicação de campo magnético **favorecer** o fenômeno. Uma possibilidade é a proposta por A. H. MacDonald³⁶, segundo a qual a aplicação de campo magnético pode induzir um *layer*-

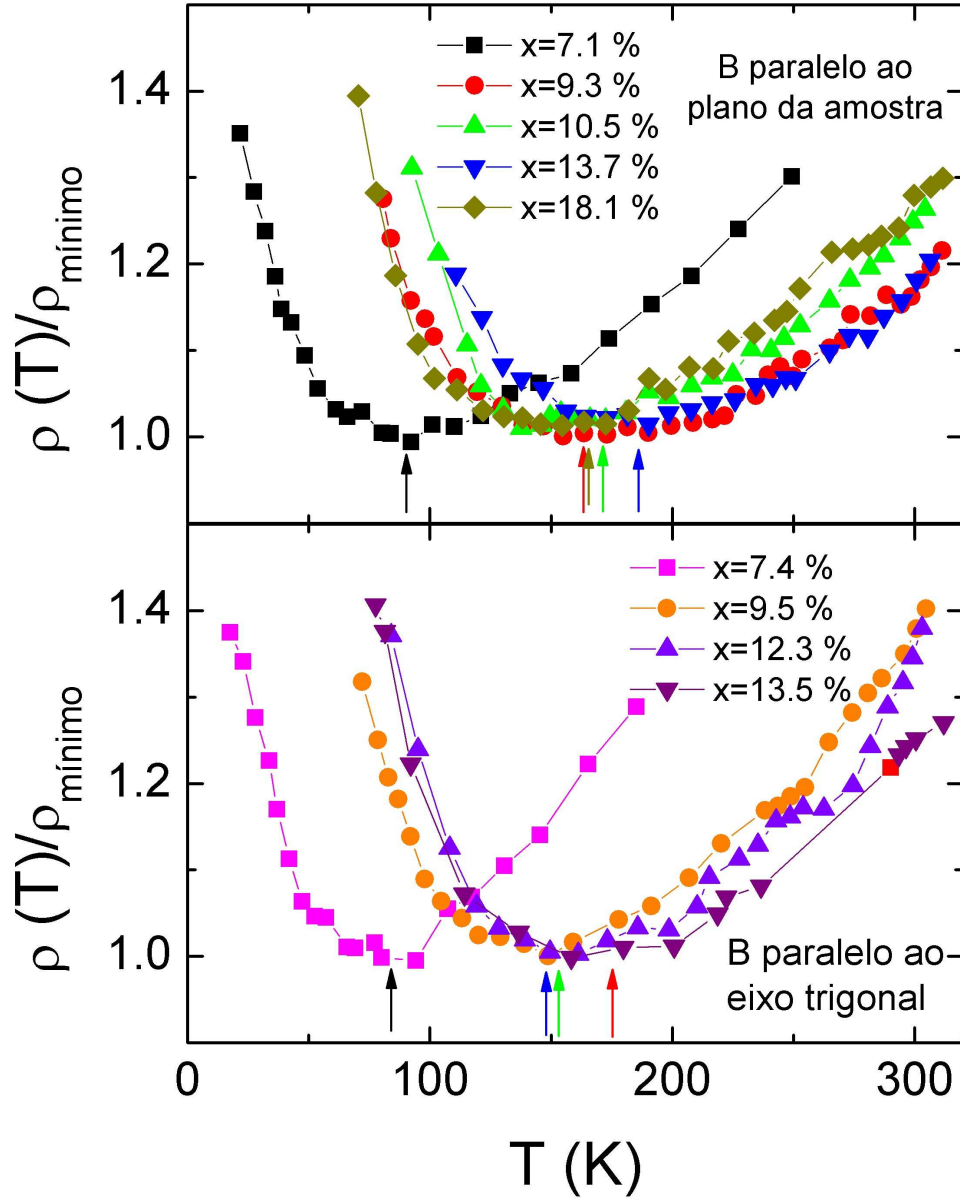


Figura 4.70: Os mesmos dados da figura 4.69, mostrados em torno do mínimo da resistividade, normalizado em relação ao valor da resistividade nesse mínimo. Os dados para 2.8%, 4% e 12.3% para campo paralelo ao plano da amostra não são mostradas porque, para os dois primeiros, tem-se comportamento monotônico e, para o terceiro, porque praticamente coincide com os dados para outros x ; da mesma forma, não mostramos os dados para 4%, na outra configuração, devido, também, ao comportamento monotônico dos dados – adaptado da referência 34.

ring na amostra e, dessa forma, favorecer um estado isolante topológico. Essa possibilidade, entretanto, não esgota o assunto e é necessária uma teoria mais completa a fim de explicar essa observação. Não podemos, entretanto, descartar a possibilidade de termos a abertura

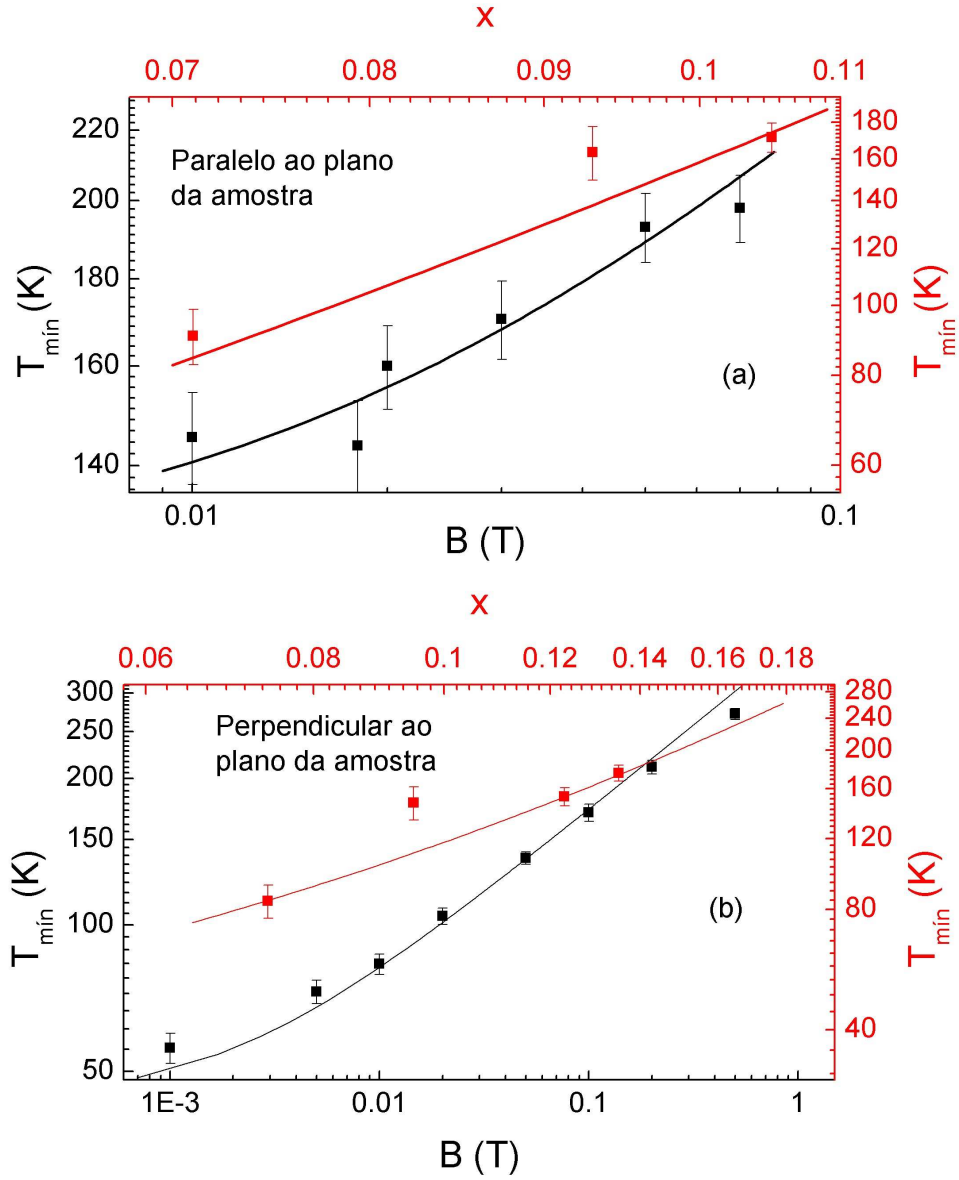


Figura 4.71: (a) Diagrama de fase T_{\min} versus B para os nossos resultados (pontos e eixos pretos) e de T_{\min} versus x para as amostras da referência 34 (pontos vermelhos), para campo magnético paralelo ao plano da amostra. A linha preta é um ajuste segundo a lei de potência $T \propto (B - B_C)^\alpha$, com $B_C = -0.02$ e $\alpha = 0.35$ e a linha vermelha é um ajuste segundo a lei de potência $T \propto (x - x_C)^\alpha$, com $x_C = -0.04$ e $\alpha = 2.7$. (b) Diagrama de fase T_{\min} versus B para os nossos resultados (pontos e eixos pretos) e de T_{\min} versus x para as amostras da referência 34 (pontos vermelhos), para campo magnético perpendicular ao plano da amostra. A linha preta é um ajuste segundo a lei de potência $T \propto (B - B_C)^\alpha$, com $B_C = -0.0022$ e $\alpha = 0.35$ e a linha vermelha é um ajuste segundo a lei de potência $T \propto (x - x_C)^\alpha$, com $x_C = -0.1$ e $\alpha = 2.4$.

de um *gap* excitônico resultante da aplicação de campo magnético, como esquematizado na figura 4.72. A forma matemática desse *gap*, entretanto, não foi inequivocamente definida – vide, por exemplo, Gorbar et al.³⁷ e Khveschenko et al.^{38,39}.

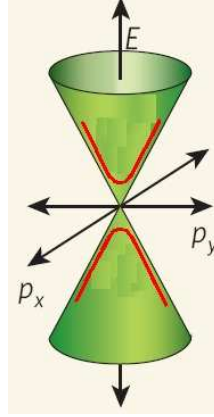


Figura 4.72: Representação esquemática de um *gap* excitônico.

4.4.4 Possibilidade de indução de supercondutividade

Da mesma maneira que observado para o Sb puro, mediante a dopagem com Au, ocorreu a indução de supercondutividade, conforme se pode ver nas figuras 4.73a e 4.73b, para as porcentagens atômicas dos elementos mostrada na tabela 4.3 (a concentração nominal de Sb informa-nos que ambas encontram-se no estado isolante topológico, pois $x > 0.07$ – vide seção 2.4). Trata-se, também, da mesma forma que para o Sb, de resultados ainda preliminares.

Amostra	Estequiometria		
	Bi	Sb	Au
1	0.754	0.234	0.012
2	0.880	0.105	0.015

Tabela 4.3: Estequiometrias utilizadas nas amostras de BiSb dopadas com Au, cujas curvas de magnetização são mostradas nas figuras 4.73a e 4.73b.

Atribuímos essa observação a um fenômeno de interface, ou a algo similar ao resultado de Hor et al.²⁴, já mostrado anteriormente – subseção 1.2.4 – em que foi feita uma intercalação de Cu em Bi_2Se_3 , ou, ainda, como no trabalho de Ye et al.²⁵, em que a intercalação foi de Ag entre camadas quádruplas de Bi_2Se_3 . Em ambos os casos, temos um desacoplamento

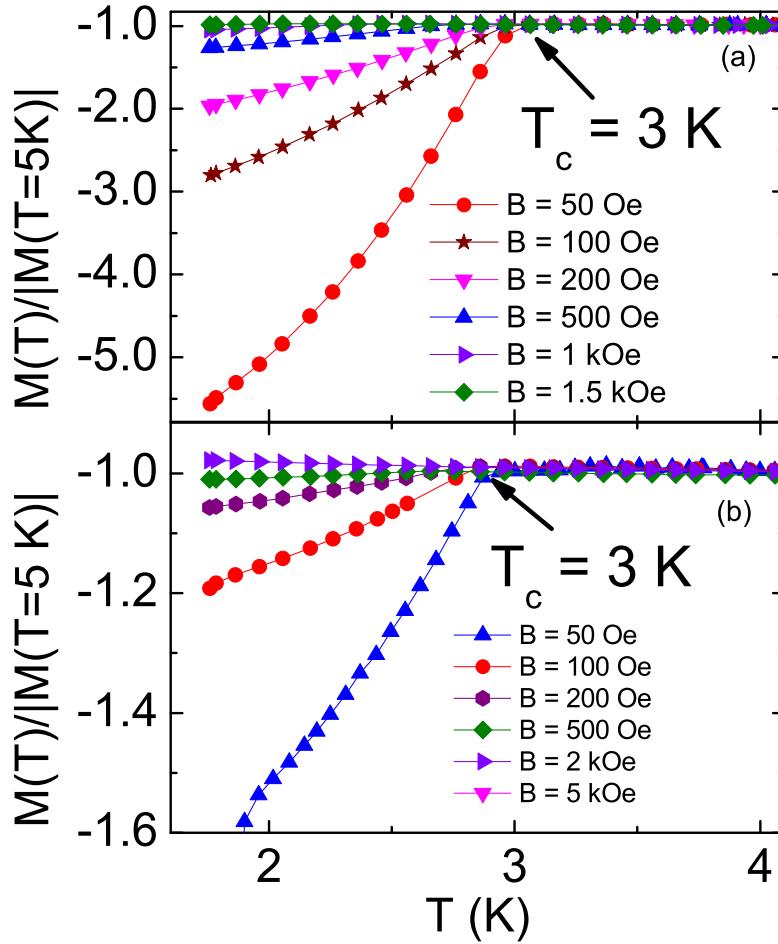


Figura 4.73: Medida de magnetização, normalizada em relação ao valor medido em 5 K para as amostras (a) 1 e (b) 2, segundo a tabela 4.3, ambas no regime FCC, mostrando a transição presente em 3 K, para ambas as amostras.

das camadas do material, favorecendo a bidimensionalidade e transformando-o de isolante topológico em supercondutor. É verdade que nosso material é policristalino, já que todos os elementos químicos utilizados foram adicionados na forma de pó, mas acreditamos que, numa escala microscópica, seja exatamente o mesmo efeito que está ocorrendo. A fração supercondutora estimada é de 1%, para $H = 50$ Oe e 1.8 K, nas duas amostras.

Referências - capítulo 4

- [1] B. D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*. Addison-Wesley Publishing Company, 1972.
- [2] N. R. Werthamer, E. Helfand, and P. C. Hohenberg. *Phys. Rev.*, 147:295, 1966.
- [3] M. Tian, J. Wang, N. Kumar, T. Han, Y. Kobayashi, Y. Liu, T. E. Mallouk, and M. H. W. Chan. *Nano Lett.*, 6:2773, 2006.
- [4] L. Esaki and P. J. Stiles. *Phys. Rev. Lett.*, 15:152, 1965.
- [5] B. T. Matthias, A. Jayaraman, T.H. Geballe, K. Andres, and Corenzwit. *Phys. Rev. Lett.*, 17:640, 1966.
- [6] Enzo Granato. *Phys. Rev. B*, 69:012503, 2004.
- [7] J. T. Peltonen, J. T. Muhonen, M. Meschke, N. B. Kopnin, and J. P Pekola. arXiv:1108.1544.
- [8] Annica M. Black-Schaffer and Jacob Linder. *Phys. Rev. B*, 84:180509(R), 2011.
- [9] Teemu Ojanen. arXiv:1210.3990.
- [10] Erez Berg, Dror Orgad, and Steven A. Kivelson. *Physical Review B*, 78:094509, 2008.
- [11] Dominic Marchand, Lucian Covaci Mona Berciu, and Marcel Franz. *Physical Review Letters*, 101:097004, 2008.
- [12] A. Gerber, T. Grenet, M. Cyrot, and J. Beille. *Phys. Rev. Lett.*, 65:3201, 1990.
- [13] P. Esquinazi, N. García, J. Barzola-Quiquia, P. Rödiger, K. Schindler, J.-L. Yao, and M. Ziese. *Phys. Rev. B*, 78:134516, 2008.
- [14] V. B. Geshkenbein, L. B. Ioffe, and A. J. Millis. *Phys. Rev. Lett.*, 80:5778, 1998.

- [15] M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity*. McGraw-Hill, Inc., 1996.
- [16] Kamran Behnia, Marie-Aude Méasson, and Yakov Kopelevich. *Phys. Rev. Lett.*, 98:166602, 2007.
- [17] A. A. Abrikosov. *Phys. Rev. B*, 60:4231, 1999.
- [18] L. M. Falicov and P. J. Lin. *Phys. Rev.*, 141:562, 1966.
- [19] Hideaki Takayanagi, Tatsushi Akazaki, Etsuko Toyoda, and Hayato Nakano. *Physica C*, 352:95, 2001.
- [20] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, 1976.
- [21] L. R. Windmiller and M. G. Priestley. *Solid State Comm.*, 3:199, 1965.
- [22] D. Das and S. Doniach. *Phys. Rev. B*, 64:134511, 2001.
- [23] Z. Li, G. Li, N. L. Wang, and J. L. Wuo. *J. Phys.: Condens. Matter*, 20:235232, 2008.
- [24] Y. S. Hor, A. J. Williams, J. G. Checkelsky, P. Roushan, J. Seo, Q. Xu, H.W. Zandbergen, A. Yazdani, N. P. Ong, and R. J. Cava. *Phys. Rev. Letters*, 104:057001, 2010.
- [25] M. Ye, S. V. Ereameev, K. Kuroda, M. Nakatake, S. Kim, Y. Yamada, E. E. Krasovskii, E. V. Chulkov, M. Arita, H. Miyahara, T. Maegawa, K. Okamoto, K. Miyamoto, T. Okuda, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, Y. Ueda, and A. Kimura. arXiv:1112.5869.
- [26] M. Z. Hasan and C. L. Kane. *Rev. Mod. Physics*, 82:3045, 2010.
- [27] Lu Li, J. G. Checkelsky, Y. S. Hor, C. Uher, A. F. Hebard, R. J. Cava, and N. P. Ong. *Science*, 321:547, 2008.
- [28] P. M Vereecken, L. Sun, P. C. Searson, M. Tanase, D. H. Reich, and C. L. Chien. *J. Appl. Phys.*, 88:6529, 2000.

- [29] Herbert B. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. John Wiley and Sons, second edition, 1985.
- [30] H. Fukuyama. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 76:043711, 2007.
- [31] Yuki Fuseya, Masao Ogata, and Hidetoshi Fukuyama. *Phys. Rev. Lett.*, 102:066601, 2009.
- [32] L. Wehrli. *Phys. Kondens. Mater.*, 8:8, 1968.
- [33] Y. Kopelevich, J. C. Medina Pantoja, R. R. da Silva, and S. Moehlecke. *Phys. Rev. B*, 73:165128, 2006.
- [34] B. Lenoir, M. Cassart, J.-P. Michenaud, H. Scherrer, and S. Scherrer. *J. Phys. Chem. Solids*, 57:89, 1996.
- [35] G. Tkachov and E. M. Hankiewicz. *Physica E*, 44:900, 2012.
- [36] A. H. MacDonald. *Phys. Rev. B*, 37:4792, 1988.
- [37] E. V. Gorbar, V. P. Gusynin, V. A. Miransky, and I. A. Shovkovy. *Phys. Rev. B*, 66:045108, 2002.
- [38] D. V. Khveshchenko. *Phys. Rev. Lett.*, 87:206401, 2001.
- [39] D. V. Khveshchenko. *Phys. Rev. Lett.*, 87:246802, 2001.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

5.1 Conclusões

Foram observados diversos fenômenos nos materiais Bi, Sb e $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$:

1. supercondutividade intrínseca em Bi, tanto por meio de medidas de magnetização, quanto de magnetorresistência, com $T_C = 8.5$ K, possivelmente localizada em grãos supercondutores, como sugerido pela análise do diagrama de fase H versus T ;
2. indução de supercondutividade mediante a aplicação de campo magnético em bismuto, consistente com a ocorrência de férmions de Majorana na interface entre esse material e a tinta prata usada para os contatos. Tal observação pode ser devida, também, à ocorrência de supercondutividade de não equilíbrio;
3. ausência de transição supercondutora induzida por efeito de proximidade em Bi, mesmo quando se aplica corrente por meio de eletrodos feitos de uma liga de Pb/In;
4. competição entre as energias de acoplamento Josephson e de repulsão Coulombiana nas amostras de Bi, corroborando a hipótese de supercondutividade granular;
5. reentrante supercondutor para campos acima de 2.82 T, devido ao aumento da corrente Josephson no limite quântico e acoplamento intergranular devido à quantização

de Landau;

6. transição metal-isolante[†] em todos os materiais estudados, possivelmente uma transição metal de Bose-isolante. O diagrama de fase H versus T mostra uma extraordinária semelhança entre os três materiais;
7. indução de supercondutividade nos semimetais Sb e $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ mediante a dopagem com metais normais, como ouro e índio, relacionada à interface entre os metais e os semimetais;
8. desaparecimento da superfície de Fermi para $x \gtrsim 0.07$ em $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, ou seja, desaparecimento das oscilações quânticas neste sistema, bem como acentuada redução da massa efetiva dos portadores para x tendendo a este valor. Além disso, para essa mesma concentração de x , ocorre uma divergência da susceptibilidade diamagnética, em acordo com a teoria de Fukuyama¹.
9. favorecimento do estado isolante topológico mediante a aplicação de campo magnético, possivelmente relacionada à indução de estado superficial relacionado à quantização de Landau.

Acreditamos que todos esses fenômenos estejam relacionados, pois as propriedades topologicamente não triviais apresentadas pelo Bi, Sb e $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ podem favorecer o pareamento: podemos ter um mecanismo topológico, não usual, para a supercondutividade, como a quebra da ordem spin Hall e consequente condensação de Skyrmions, conforme sugerido por Grover e Senthil².

5.2 Perspectivas

As próximas tarefas para a continuidade desse trabalho são:

[†]Lembrando que **metal** se refere a um material em que $d\rho/dT > 0$ e **isolante** se refere a um material em que $d\rho/dT < 0$.

1. confirmar os efeitos topológicos em Bi, Sb e $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$;
2. estudar as propriedades da interface entre isolantes topológicos e supercondutores, buscando os férmions de Majorana;
3. estudar efeitos de proximidade supercondutor, buscando a origem dos estados induzidos por quantização de Landau em Sb, Bi e $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$;
4. estudar a transição metal-isolante topológico em Bi, Sb e $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ sob pressão.
5. Preparação dos resultados obtidos acerca da observação do reentrante supercondutor para Bi e para a evolução da superfície de Fermi do $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ para publicação em revista científica internacional.

Referências - capítulo 5

- [1] H. Fukuyama. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 76:043711, 2007.
- [2] Tarun Grover and T. Senthil. *Phys. Rev. Lett.*, 100:156804, 2008.

Local and global superconductivity in bismuth

Luis A. Baring, Robson R. da Silva, and Yakov Kopelevich

Citation: *Low Temp. Phys.* **37**, 889 (2011); doi: 10.1063/1.3671591

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3671591>

View Table of Contents: <http://ltp.aip.org/resource/1/LTPHEG/v37/i10>

Published by the [American Institute of Physics](#).

Related Articles

BiFeO₃/YBa₂Cu₃O_{7-δ} heterostructures for strong ferroelectric modulation of superconductivity
J. Appl. Phys. **113**, 024910 (2013)

In-plane Cu–O bond distribution and charge inhomogeneity in La_{2-x}Sr_xCuO₄ as a function of doping
J. Appl. Phys. **111**, 112622 (2012)

Instability of exchange bias induced by an overlaid superconductor tab in antiferromagnet/ferromagnet bilayers
Appl. Phys. Lett. **100**, 242602 (2012)

Effect of Fe composition on the superconducting properties (T_c , H_{c2} and H_{irr}) of Fe_xSe_{1/2}Te_{1/2} ($x=0.95$, 1.00 , 1.05 and 1.10)
J. Appl. Phys. **111**, 07E119 (2012)

Evidence for intrinsic superconductivity at T_c1 in PrOs₄Sb₁₂
J. Appl. Phys. **111**, 07E115 (2012)

Additional information on Low Temp. Phys.

Journal Homepage: <http://ltp.aip.org/>

Journal Information: http://ltp.aip.org/about/about_the_journal

Top downloads: http://ltp.aip.org/features/most_downloaded

Information for Authors: <http://ltp.aip.org/authors>

ADVERTISEMENT



Submit Now

Explore AIP's new open-access journal

- Article-level metrics now available
- Join the conversation! Rate & comment on articles

Local and global superconductivity in bismuth

Luis A. Baring, Robson R. da Silva, and Yakov Kopelevich^{a)}

Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, Unicamp 13083-859, Campinas, São Paulo, Brazil

(Submitted June 1, 2011)

Fiz. Nizk. Temp. **37**, 1113–1117 (September–October 2011)

We performed magnetization $M(H, T)$ and magnetoresistance $R(T, H)$ measurements on powdered (grain size $\sim 149 \mu\text{m}$) as well as highly oriented rhombohedral (A7) bismuth (Bi) samples consisting of single crystalline blocks of size $\sim 1 \times 1 \text{ mm}$ in the plane perpendicular to the trigonal c axis. The obtained results revealed the occurrence of (1) local superconductivity in powdered samples with $T_c(0) = (8.75 \pm 0.05) \text{ K}$, and (2) global superconductivity at $T_c(0) = (7.3 \pm 0.1) \text{ K}$ in polycrystalline Bi triggered by low-resistance ohmic contacts with silver (Ag) normal metal. The results provide evidence that the superconductivity in Bi is localized in a tiny volume fraction, probably at inter-grain or Ag/Bi interfaces. On the other hand, the occurrence of global superconductivity observed for polycrystalline Bi can be accounted for by enhancement of the superconducting order parameter phase stiffness induced by the normal metal contacts, the scenario proposed in the context of “pseudogap regime” in cuprates [E. Berg *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 094509 (2008)].

© 2011 American Institute of Physics. [doi: 10.1063/1.3671591]

In spite of semimetallic bismuth (Bi) has been extensively studied for decades, it still possesses a number of puzzling physical properties that include, for example: (i) a huge non-saturating magnetoresistance,^{1–3} magnetic-field-driven metal-insulator-type transition(s),⁴ strong diamagnetism,^{5,6} possible fractional quantum Hall effect,⁷ and superconductivity.^{8–14}

In the present work we focus our attention on superconducting properties of Bi. While single crystalline rhombohedral (A7) Bi is not superconducting, at least down to 50 mK, the superconductivity has been observed for high-pressure phases: Bi-II (monoclinic, $p = 2.55 \text{ GPa}$), Bi-III (tetragonal, $p = 2.7 \text{ GPa}$), and Bi-V (bcc, $p = 7.7 \text{ GPa}$), having the superconducting transition temperature $T_c = 3.9$, 7.2 , and 8.3 K , respectively (see, e.g., Ref. 15).

On the other hand, the surface or interface superconductivity has been found in granular films^{10,11} and nanowires¹² made of Bi clusters with rhombohedral structure, bicrystals,¹³ and amorphous Bi.¹⁶ One possible explanation for the superconductivity occurrence is the structural reconstruction at the grain or bicrystal interfaces. If such a reconstruction takes place indeed, the observation of superconductivity with $T_c = 21 \text{ K}$ (Ref. 14) suggests that the phase(s) are different from that obtained under pressure. The strong sensitivity of T_c to adsorbed gases¹⁰ also suggests that the origin of the superconductivity may be different. Besides, earlier experiments⁸ demonstrated that the ohmic contact between single crystalline Bi and metal, e.g., silver (Ag), may trigger the superconductivity.

Aiming to shed more light on the origin of the surface/interface superconductivity in Bi, in this work we performed magnetic and magnetotransport measurements on highly oriented polycrystalline rhombohedral (A7) Bi as well as rhombohedral Bi powder with the grain size of $\sim 149 \mu\text{m}$ (Aldrich, 99.999% pure) [the impurity content in ppm: Si (4), Cu (2), and Fe (1)]. Magnetization $M(T, H)$ measurements were carried out with a commercial superconducting quantum interference device magnetometer (Quantum Design) MPMS5. Low-frequency ($f = 1 \text{ Hz}$) and dc magnetoresistance measure-

ments $R(T, B)$ were performed by means of PPMS (Quantum Design) and Janis 9 T-magnet ⁴He cryostats using standard four- (or two-) probe methods with Ag electrodes placed on the sample surface.

Figure 1 presents temperature dependencies of normalized magnetization $M_{ZFC}(T)/|M_{ZFC}(60 \text{ K})|$ obtained for Bi powder in the zero-field-cooling (ZFC) regime for various applied magnetic fields. The results provide a clear experimental evidence for the superconducting transition that takes place at $T \sim 8.7 \text{ K}$. The right inset gives both $M_{ZFC}(T)/|M_{ZFC}(60 \text{ K})|$ and $M_{FFC}(T)/|M_{FFC}(60 \text{ K})|$ obtained for $H = 100 \text{ Oe}$, where $M_{FFC}(T)$ is the magnetization measured in the field cooled on cooling (FCC) regime. In the FCC regime the superconducting transition is not visible indicating an immeasurably small Meissner fraction being consistent with the surface/interface superconductivity or/and strong vortex pinning (see below). The superconducting shielding

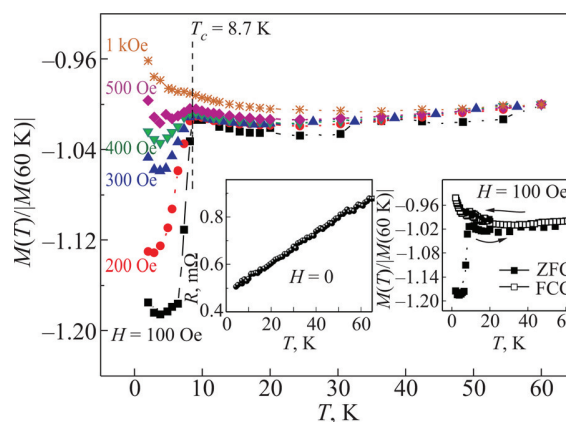


FIG. 1. Normalized magnetization vs. temperature measured for Bi powder at various magnetic fields in the ZFC regimes, showing the occurrence of superconducting transition at $T_c = 8.7 \text{ K}$. The right inset demonstrates the invisibility of the Meissner fraction verified in field cooled on cooling (FCC) measurements. The left inset gives the temperature dependence of the resistance $R(T)$.

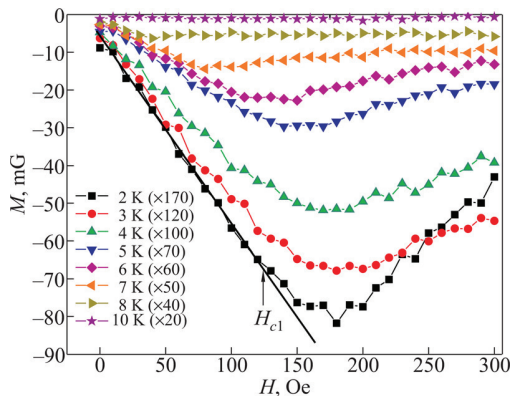


FIG. 2. The low-field portions of $M(H)$ isotherms obtained in ZFC regime after subtraction of the irrelevant here orbital diamagnetic signal. The magnetization values were multiplied by factors (in brackets) to better visualize the data. The lower critical field $H_{c1}(T)$ was determined as exemplified for $M(H)$ obtained at $T=2$ K (the straight line corresponds to the Meissner behavior).

fraction is estimated to be $\sim 0.003\%$. The resistance measurements (the left inset in Fig. 1) revealed no signature for the superconducting transition implying that the superconductivity is localized within some sort of decoupled superconducting grains or islands large enough to carry vortices. Noting that our x-ray (θ - 2θ geometry) analysis revealed only rhombohedral $A7$ Bi and 2% of Bi_2O_3 which is not superconducting.

To characterize further the superconducting phase, we performed M vs. H measurements at various temperatures. The low-field portions of $M_{\text{ZFC}}(H)$ isotherms obtained after subtraction of irrelevant here orbital diamagnetic signal are shown in Fig. 2. The measured magnetization hysteresis loop, see Fig. 3, provides the unambiguous evidence that our sample is a type-II superconductor with a strong vortex pinning.¹⁷ The results of Fig. 2 allow to determine the lower

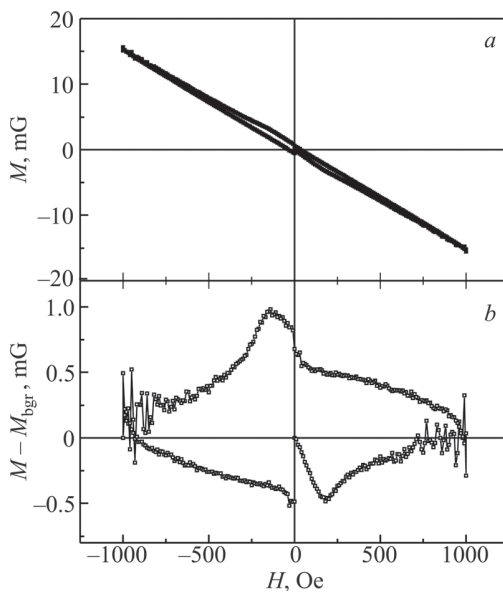


FIG. 3. (a) Magnetization hysteresis loop $M(H)$ measured at $T=2$ K; (b) the same $M(H)$ after subtraction of the diamagnetic background magnetization $M = -\chi H$, where $|\chi| = 0.0151$ mG/Oe. The results demonstrate that the measured Bi powder is a type-II superconductor with a strong vortex pinning.¹⁷

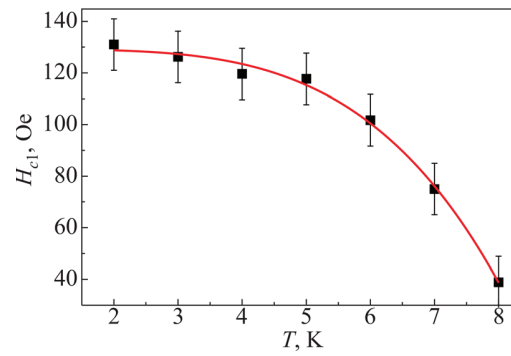


FIG. 4. Lower critical field $H_{c1}(T)$ obtained from the data of Fig. 2. The line corresponds to the two-fluid-model equation $H_{c1}(T) = H_{c1}(0)[1 - (T/T_c)^4]$ with $H_{c1}(0) = (129 \pm 1)$ Oe, and $T_c = (8.75 \pm 0.05)$ K.

critical field $H_{c1}(T)$. For $H < H_{c1}(T)$, the $|M_{\text{ZFC}}(T)|$ linearly increases with field, see Fig. 2, as in the Meissner phase, and it deviates from the straight line when the field starts to penetrate superconducting regions in the form of vortices. The obtained $H_{c1}(T)$ is shown in Fig. 4 that can be best fitted by the two-fluid-model equation $H_{c1}(T) = H_{c1}(0)[1 - (T/T_c)^4]$ with $H_{c1}(0) = (129 \pm 1)$ Oe, and $T_c = (8.75 \pm 0.05)$ K.

Figure 5 illustrates that the superconductivity vanishes after the sample annealing pointing out on the surface character of the phenomenon. Much smaller superconducting signal observed in Bi polycrystalline samples⁴ consisting of single crystalline blocks of size $\sim 1 \times 1$ mm in the plane perpendicular to the trigonal c axis⁴ (see also Fig. 6) provides another piece of evidence that the enhanced surface area in powdered samples plays an important role in the superconductivity occurrence.

In what follows, we show that both local and global (zero resistance) superconductivity can be induced in Bi contacted by a normal metal.

We performed magnetoresistance measurements on highly oriented rhombohedral polycrystalline bismuth samples (Fig. 6) in magnetic field applied parallel to the trigonal c axis. Several Bi samples obtained from the same bar were used in transport measurements. Four nonsuperconducting contacts (Ag) in the standard configuration were placed on the sample surface, as exemplified by Fig. 7 for one of the studied samples.

Figures 8(a) and 8(b) present results of four- and two-probe resistance measurements, respectively. In four-probe

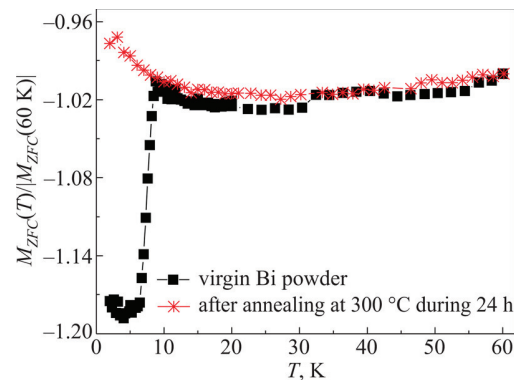


FIG. 5. Reduced ZFC magnetization measured for virgin Bi powder and after the sample annealing at $T = 300$ °C during 24 h in Ar atmosphere.



FIG. 6. False color optical image of Bi polycrystalline sample studied in Ref. 4 and the present work.

measurements $R_{23} = V_{23}/I_{14} \equiv R_1$ where the current I_{14} flows between contacts 1 and 4 and the voltage is recorded between contacts 2 and 3. In two-probe measurements, the resistance $R_{14} = V_{14}/I_{14} \equiv R_2$ is obtained applying the current I_{14} between contacts 1 and 4 and measuring the voltage V_{14} at the same contacts.

The salient feature of the data given in Fig. 8(a) is the zero-resistance state that takes place below the superconducting transition temperature $T_c(H)$. The superconductivity is also evident from the resistance drop measured in two-probe configuration (Fig. 8(b)).

These data allow to get the upper critical field $H_{c2}(T)$, as shown in Fig. 9. The linear fit to the data gives the slope $dH_{c2}/dT \cong 0.6$ kOe/K. Using the Werthamer–Helfand–Hohenber (WHH) result,¹⁸ $H_{c2}(0) = 0.69(dH_{c2}/dT)T_c = 3$ kOe, and the zero-temperature coherence length $\xi(0) = [\Phi_0/2\pi H_{c2}(0)]^{1/2} \cong 30$ nm, where $T_c = (7.3 \pm 0.1)$ K is the superconducting transition temperature determined at the peak of $dR_{23}(T)/dT$. The linear Ginzburg–Landau extrapolation gives $H_{c2}(0) = 4.5$ kOe. The obtained values of $H_{c2}(0)$ are much smaller than those reported for Bi so far.¹²

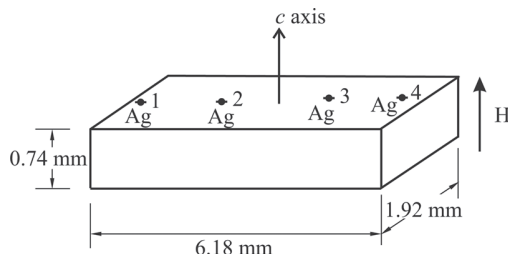


FIG. 7. Four nonsuperconducting contacts (Ag) placed on the surface of Bi polycrystalline sample consisting of single crystalline blocks of size $\sim 1 \times 1$ mm (Fig. 6) in the plane perpendicular to the trigonal c axis.

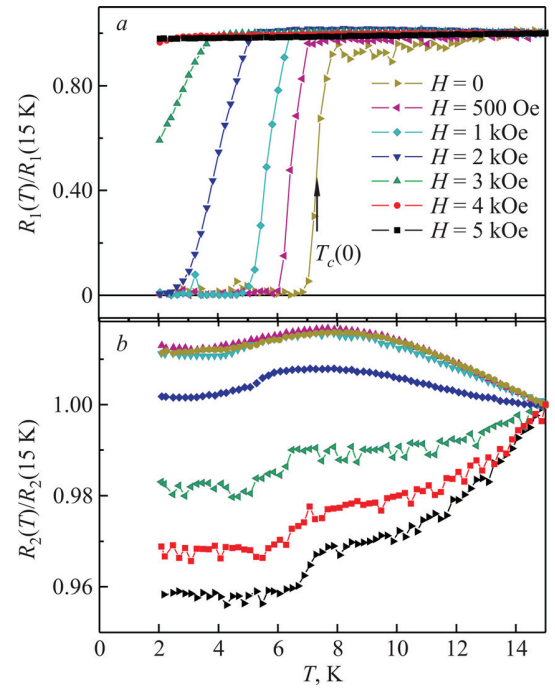


FIG. 8. Reduced resistance measured for bulk polycrystalline Bi sample (Fig. 7) at zero and various applied magnetic fields: four-probe $R_1 = V_{23}/I_{14}$ (a) and two-probe $R_2 = V_{14}/I_{14}$ (b) measurements. Arrow in (a) marks the zero-field superconducting transition temperature $T_c(0) = (7.3 \pm 0.1)$ K determined at the maximum of the derivative $dR_1(T)/dT$.

The superconductivity occurrence at the interface between normal metals and semimetals such as Bi, Sb, and Bi–Sb has been reported long ago by Esaki and Stiles.⁸ Instead, in Ref. 9 the superconductivity has been attributed to the formation of Bi-based superconducting phase (s). However, $T_c(0) = (7.3 \pm 0.1)$ K (Fig. 8) is much higher than that reported for Bi–Ag phases ($T_c < 3$ K) corroborating the interface-related (Ag/Bi) scenario⁸ for the superconductivity. This is also evident from a dramatic sensitivity of the superconductivity to the contact resistance value. As Table I illustrates, the sample with Ag/Bi contact resistance $R_c \sim 3 \Omega$ possesses no signature for the superconductivity neither in four- nor two-probe configurations. All other samples with lower values of R_c revealed the superconducting signal at least in two-probe measurements.

The zero-resistance state measured in the four-probe configuration (Fig. 8(a)) is of a particular interest because no

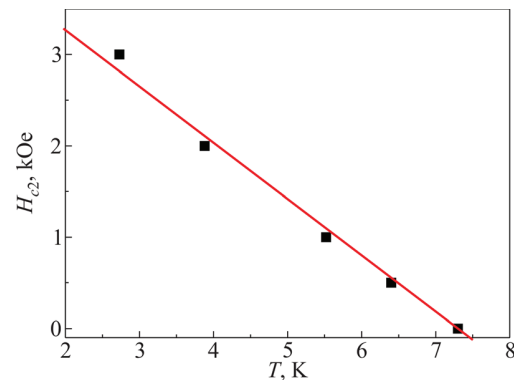


FIG. 9. The upper critical field $H_{c2}(T)$ obtained from the data of Fig. 8(a). The linear fit gives the slope $dH_{c2}/dT \cong 0.6$ kOe/K.

TABLE I. Contact resistances R_c for six measured polycrystalline Bi samples. The sample with slightly higher R_c loses the superconductivity. For the definition of internal and external contacts see text and Fig. 7.

Sample	External contact resistance, Ω	Internal contact resistance, Ω	Superconducting?
1	0.40	0.21	Yes
2	3.13	0.98	No
3	0.75	0.97	Yes
4	0.50	1.00	Yes
5	1.05	0.74	Yes
6	0.46	0.53	Yes

normal metal (Ag) is placed between the internal electrodes (2 and 3, Fig. 7). One can account for the effect as following. The superconducting order parameter $\Psi = \Psi_0 \exp(i\varphi)$ has two components: a magnitude $|\Psi_0| = (n_s)^{1/2}$ and a phase φ . Phase fluctuations destroy the global phase coherence and hence the superconductivity, although locally the superconducting pairing may exist ($\Psi_0 \neq 0$). Very recently, it has been theoretically demonstrated¹⁹ that a normal metal in a contact with such a phase-fluctuating superconductor increases the phase stiffness and triggers the global superconductivity with the zero-resistance state. It seems, in our case the effect of Ag contacts is two-fold: Ag induces the superconductivity locally, and it may also trigger the global phase coherence.

In conclusion, our results revealed the occurrence of (1) the local superconductivity in powdered Bi samples with $T_c(0) = (8.75 \pm 0.05)$ K, and (2) the global superconductivity with $T_c(0) = (7.3 \pm 0.1)$ K in polycrystalline Bi triggered by low-resistance ohmic contacts with silver (Ag) normal metal. The results indicate that the superconductivity emerges at

the sample surface. The occurrence of global superconductivity observed for polycrystalline Bi can be accounted for by an enhancement of the superconducting order parameter phase stiffness induced by the normal metal contacts.

This work was supported by FAPESP, CNPq, CAPES and INCT NAMITEC.

^aEmail: kopel@ifi.unicamp.br

- ¹P. L. Kapitza, *Proc. R. Soc. London A* **119**, 358 (1928).
- ²V. G. Peschanskii and M. Ya. Azbel, *Sov. Phys. JETP* **28**, 1045 (1969).
- ³A. A. Abrikosov, *J. Phys. A* **36**, 9119 (2003) and references therein.
- ⁴Y. Kopelevich, J. C. M. Pantoja, R. R. da Silva, and S. Moehlecke, *Phys. Rev. B* **73**, 165128 (2006).
- ⁵L. Wehrli, *Phys. Kondens. Mater.* **8**, 87 (1968).
- ⁶H. Fukuyama and R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **28**, 570 (1970).
- ⁷K. Behnia, L. Balicas, and Y. Kopelevich, *Science* **317**, 1729 (2007).
- ⁸L. Esaki and P. J. Stiles, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 152 (1965).
- ⁹B. T. Matthias, A. Jayaraman, T. H. Geballe, K. Andres, and E. Corenzwit, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 640 (1966).
- ¹⁰B. Wetzel and H. Micklitz, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 385 (1991).
- ¹¹B. Kain and R. P. Barber, Jr., *Phys. Rev. B* **68**, 134502 (2003).
- ¹²M. Tian, J. Wang, N. Kumar, T. Han, Y. Kobayashi, Y. Liu, T. E. Mal-louk, and M. H. W. Chan, *Nano Lett.* **6**, 2773 (2006).
- ¹³F. M. Muntyanu, A. Gilewski, K. Nenkov, J. Warchulska, and A. J. Zaleski, *Phys. Rev. B* **73**, 132507 (2006); *ibid.* **76**, 014532 (2007).
- ¹⁴F. M. Muntyanu, A. Gilewski, K. Nenkov, A. Zaleski, and V. Chistol, *Solid State Commun.* **147**, 183 (2008).
- ¹⁵J. Witting, *Z. Phys.* **195**, 215 (1966).
- ¹⁶P. J. Silverman, *Phys. Rev. B* **19**, 233 (1979).
- ¹⁷Y. B. Kim, C. F. Hempstead, and A. R. Strnad, *Phys. Rev.* **129**, 528 (1963).
- ¹⁸N. R. Werthamer, E. Helfand, and P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **147**, 295 (1966).
- ¹⁹E. Berg, D. Orgad, and S. A. Kivelson, *Phys. Rev. B* **78**, 094509 (2008).

This article was published in English in the original Russian journal. Reproduced here with stylistic changes by AIP.